

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

На правах рукопису

**Карбованець Олександр Мирославович**



УДК 539.186; 539.196

**АДІАБАТИЧНА АСИМПТОТИЧНА ТЕОРІЯ ОДНО-  
І ДВОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЗА УЧАСТЮ ПОЛЯРНИХ  
ТА ГОМОЯДЕРНИХ МОЛЕКУЛ**

01.04.04 – фізична електроніка

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Лазур Володимир Юрійович,

доктор фізико-математичних наук, професор

УЖГОРОД – 2015

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ АСИМПТОТИЧНИХ МЕТОДІВ У ТЕО- РІЇ ОДНО- ТА ДВОЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ З ПЕРЕРОЗПОДІ- ЛОМ ПРИ ІОН-АТОМНИХ ТА ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ ЗІТКНЕННЯХ	13
1.1 Вступ до розділу 1.....	13
1.2 Асимптотичні методи у теорії повільних іон-атомних та іон- молекулярних зіткнень з перерозподілом.....	15
1.3 Висновки до розділу 1.....	24
РОЗДІЛ 2. АСИМПТОТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІМОЛЕКУЛЯР- НИХ СИСТЕМ, УТВОРЕНИХ БАГАТОЗАРЯДНИМ ІОНОМ ТА МО- ЛЕКУЛОЮ .....	25
2.1 Вступ до розділу 2.....	25
2.2 Одноелектронна хвильова функція двоатомної гомоядерної моле- кули у міжцентровій області .....	27
2.3 Одноелектронні хвильові функції полярної молекули та диполь- но-зв'язаного аніона у міжцентровій області.....	39
2.4 Одноелектронна хвильова функція полярної молекули у околі по- лярного катіона .....	51
2.5 Висновки до розділу 2.....	62
РОЗДІЛ 3. АСИМПТОТИЧНА ТЕОРІЯ ОДНОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕ- ЗАРЯДКИ У ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ БАГАТОЗАРЯДНИХ ІОНІВ З МОЛЕКУЛАМИ .....	63
3.1 Вступ до розділу 3.....	63
3.2 Одноелектронна обмінна взаємодія іона з двоатомною гомоядер- ною молекулою .....	65
3.3 Одноелектронна обмінна взаємодія іона з полярною молекулою та дипольно-зв'язаним аніоном.....	73

3.4 Обчислення перерізів одноелектронної перезарядки у повільних іон-молекулярних зіткненнях .....	77
3.5 Висновки до розділу 3 .....	103
<b>РОЗДІЛ 4. АСИМПТОТИЧНА ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ДВОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИ ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ ПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ З АТОМНИМИ ТА МОЛЕКУЛЯРНИМИ ІОНАМИ .....</b>	
4.1 Вступ до розділу 4.....	105
4.2 Двоелектронна обмінна взаємодія багатозарядного іона з полярною молекулою .....	108
4.3 Чисельні розрахунки енергії двоелектронної обмінної взаємодії в процесі подвійної перезарядки $N^{3+} + HF \rightarrow N^+ + HF^{2+}$ .....	128
4.4 Двоелектронна перезарядка полярних молекул на двозарядних катіонах .....	135
4.5 Висновки до розділу 4 .....	144
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....</b>	<b>146</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>148</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>167</b>

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДЗА – дипольно-зв'язані аніони

КН – квазікласичне наближення

МЛХ – метод Ландау-Херрінга

МО – молекулярні орбіталі

ПФ – поправкова функція

ПМ – полярна молекула

$(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  – квазімолекула  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$

CCSD(T) – Coupled Cluster Singles Doubles (Triples) – метод зв'язаних кластерів з одно-, дво- та трикратним збудженнями

B3LYP – гібридний функціонал Becke-Lee-Yang-Parr

## ВСТУП

Одно- та двоелектронні процеси з перерозподілом у повільних зіткненнях атомних частинок (іонів, атомів, молекул) впродовж тривалого часу є предметом інтенсивних теоретичних та експериментальних досліджень. Неослабний інтерес до вивчення вказаних процесів обумовлений як їх важливістю у різноманітних практичних застосуваннях, так і для розв'язання низки фундаментальних проблем фізики атомних зіткнень. Так, дані по іон-атомним та іон-молекулярним процесам з перерозподілом відіграють важливу роль при дослідженні астрофізичної плазми, зокрема, взаємодії сонячного вітру з атмосферою планет і комет; вони необхідні також для дослідження енергетичного балансу високотемпературної плазми. З точки зору фундаментальної фізики, вивчення іон-молекулярних зіткнень є наступним, вслід за іон-атомними взаємодіями, важливим етапом розуміння динаміки зіткнень багаточастинкових квантових систем.

На сьогодні найбільш повно експериментально та теоретично вивчено одно- і двоелектронні процеси з перерозподілом в іон-атомних зіткненнях (див., наприклад, монографії [1-12] і огляди [13-16] та посилання в них). У той же час, дослідження подібних процесів в іон-молекулярних зіткненнях проводиться менш інтенсивно [17-20]. Крім того, експериментально досліджуються, переважно, процеси з перерозподілом частинок при зіткненнях багатозарядних іонів з молекулами водню  $H_2$  [21-23], що пов'язано, в основному, з інтенсивними дослідженнями високотемпературної водневої плазми у пристроях керованого термоядерного синтезу.

Сучасні теоретичні дослідження процесів з перерозподілом при повільних зіткненнях іонів з атомами та молекулами ґрунтуються на використанні як числових (метод сильного зв'язку [24,25], метод функціоналу електронної густини [26,27]), так і аналітичних методів, основу яких складає асимптотична теорія атомних зіткнень. Дисертаційна робота присвячена розви-

ненню адіабатичної асимптотичної теорії на описання процесів одно- та двоелектронної перезарядки за участю полярних та гомоядерних молекул.

**Актуальність теми.** Непружні зіткнення атомних та молекулярних частинок, особливо багатоелектронних, супроводжуються низкою процесів зміни їх зарядових та електронних станів. Найпростішими, добре вивченими прикладами є одноелектронні іон-атомні процеси (перезарядка та іонізація), в яких змінює свій стан лише один електрон, а решту можна вважати “замороженими”. Такі процеси мають високу ефективність і відіграють важливу роль при інжекції і діагностиці плазми в сучасних термоядерних пристроях, суттєвим чином проявляються у різних лабораторних системах та явищах природи, визначають властивості фотосфери та корони Сонця, різноманітних атмосферних явищ, тощо. Однак, при теплових енергіях зіткнення настільки ж, а часто і більш ймовірними, ніж одноелектронні, виявляються двоелектронні процеси, наприклад, двоелектронна перезарядка та перезарядка з одночасним збудженням чи іонізацією. Характерна особливість цих процесів полягає в тому, що електронні переходи між початковим і кінцевим станами відбуваються переважно при великих відстанях  $R$  між взаємодіючими частинками у порівнянні з їх розмірами. Це дозволяє для розрахунку матричних елементів обмінної взаємодії використовувати теорію, асимптотичну за між'ядерною відстанню, перевагою якої є простота та універсальність результатів. Формули асимптотичної теорії успішно використовуються для обчислення потенціалів одно- та двоелектронної обмінної взаємодії в іон-атомних системах. Інша ситуація спостерігається для непружних процесів зіткнення молекул з атомними та молекулярними іонами. Тут теорія розроблена в значно меншій мірі і не може претендувати на кількісний опис експериментальних даних. Це відноситься насамперед до реакцій подвійної перезарядки молекул на атомних та молекулярних іонах, і в ще більшій мірі – до процесів з перерозподілом за участю полярних молекул. Причини помітного відставання у побудові кількісної теорії таких процесів криються у підвищених вимогах до точності опису обмінних та кореляційних ефектів. До того ж, для процесів за участю

полярних молекул слід очікувати сильний прояв орієнтаційних ефектів, пов'язаних з кутовою анізотропією дипольних потенціалів молекулярних залишків. Незважаючи на очевидні перспективи застосування таких ефектів в сучасних технологіях, фундаментальні закономірності впливу дипольних моментів молекулярних залишків на величину перерізів атомно-молекулярних реакцій залишаються до цього часу недостатньо вивченими. Тому спеціального дослідження вимагають вельми загальні питання про роль орієнтаційних та обмінно-кореляційних ефектів у динаміці процесів переходу одного чи двох електронів від однієї молекулярної (атомної) частинки до іншої. Зазначимо також, що детально розроблені асимптотичні (за великими міжатомними відстанями) методи теорії атомних зіткнень непридатні для обчислення перерізів одно- та двоелектронної перезарядки полярних та гомоядерних молекул на багатозарядних іонах, оскільки у цьому випадку, як правило, суттєвими є не надто великі міжцентрові відстані. У зв'язку з цим великого значення набуває удосконалення існуючих та розробка нових теоретичних підходів до вивчення непружних зіткнень багатозарядних іонів з полярними та гомоядерними молекулами, які мають більш широку область застосовності, ніж стандартний асимптотичний підхід.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі теоретичної фізики ДВНЗ “Ужгородський національний університет”. Основні її результати були одержані автором протягом 2006–2015 років в процесі виконання держбюджетних тем: 1) “Асимптотичні моделі багатоцентрових систем у фізиці елементарних взаємодій” (2006 – 2008 рр., № ДР – 0105U007695); 2) “Релятивістська версія асимптотичної теорії процесів з перерозподілом при повільних іон-іонних та іон-атомних зіткненнях” (2009 – 2011 рр., № ДР – 0109U000872); 3) “Релятивістські та квантово-електродинамічні ефекти при взаємодії багатозарядних іонів з важкими атомами та з постійними електричним і магнітним полями” (2012 – 2014 рр., № ДР – 0112U001552); 4) “Інтегральні рівняння Додда-

Грейдера в теорії одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом у високоенергетичних іон-атомних зіткненнях” (2015 – 2017 рр., № ДР – 0115U001099).

**Мета і завдання дисертації.** Метою дисертаційної роботи є розвинення адіабатичної асимптотичної теорії двох груп процесів з перерозподілом: 1) одноелектронної перезарядки багатозарядних іонів на гомоядерних і полярних молекулах та дипольно-зв’язаних аніонах (ДЗА); 2) двоелектронної перезарядки полярних молекул на багатозарядних іонах та власних катіонах.

Для досягнення мети необхідно було розв’язати такі завдання:

1. На основі техніки функцій Гріна побудувати асимптотики квазікласичного типу для електронних хвильових функцій квазімолекули в підбар’єрній області та в околі чужого силового центру.
2. Отримати асимптотичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що відповідають за процеси одноелектронної перезарядки багатозарядних іонів на гомоядерних і полярних молекулах та ДЗА.
3. Побудувати аналітичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що характеризують процеси двоелектронної перезарядки полярної молекули на двозарядному катіоні та атомному іоні.
4. Провести розрахунки парціальних і повних перерізів процесів одноелектронної перезарядки багатозарядних іонів на гомоядерних і полярних молекулах, а також резонансної двоелектронної перезарядки при повільних зіткненнях полярних молекул з власними двозарядними катіонами.
5. З’ясувати принципові особливості та основні механізми досліджуваних процесів, дослідити вплив на їх характеристики різних фізичних факторів – орієнтаційних, обмінно-кореляційних, бар’єрних, переносу імпульсу.

**Об'єктом** дисертаційного дослідження є процеси одно- та двоелектронної перезарядки полярних і гомоядерних молекул на молекулярних та атомних іонах.

**Предметом** дисертаційного дослідження є потенціали обмінної взаємодії та парціальні і повні перерізи процесів одно- і двоелектронної перезарядки при повільних зіткненнях багатозарядних іонів та катіонів з полярними та гомоядерними молекулами.

**Методи дослідження.** Основу розвиненої аналітичної теорії процесів з перерозподілом складає асимптотичний підхід, відмітною особливістю якого є простота та універсальність результатів. Розв'язок багатоцентрових квантовомеханічних задач зображається старшими членами асимптотичного розкладу за малим параметром, походження якого визначається фізичними умовами досліджуваної системи. Точність обчислень контролюється наступними членами розкладу і визначається величиною асимптотичного параметра.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В дисертаційній роботі вперше:

1. В квазікласичному наближенні отримано аналітичні вирази для матричних елементів одноелектронної обмінної взаємодії багатозарядних іонів з двоатомними гомоядерними молекулами, полярними молекулами та ДЗА.

2. На основі отриманих аналітичних виразів для потенціалів обмінної взаємодії розраховано парціальні та повні перерізи реакцій одноелектронної перезарядки молекул  $H_2$  на іонах  $H^+$  і  $Ar^{q+}$  ( $q = 6, 8, 14, 16$ ), полярних молекул  $CO$  і  $C_3H_8$  на іонах  $H^+$ ,  $B^{2+}$  та  $Be^{2+}$ . Для систем  $B^{2+} + CO$ ,  $Be^{2+} + CO$  та  $Be^{2+} + C_3H_8$  теоретичні розрахунки перерізів одноелектронного захоплення проведені вперше. Виявлено сильну залежність перерізів реакцій  $B^{2+} + CO \rightarrow B^+ + CO^+$  і

$Be^{2+} + C_3H_8 \rightarrow Be^+ + C_3H_8^+$  від орієнтації дипольних моментів молекулярних іонів  $CO^+$  і  $C_3H_8^+$  відносно напрямку швидкості налітаючих іонів.

3. Розроблено новий метод побудови асимптотики чотирицентрової хвильової функції молекулярного електрона в околі збурюючого полярного катіона, який пов'язаний з використанням квазікласичного наближення та функції Гріна кулоно-дипольного потенціалу.

4. Обчислено матричні елементи, що відповідають за обмін двома електронами між полярними молекулами та багатозарядними іонами. Виконано послідовний теоретичний аналіз впливу величини та орієнтації дипольного моменту остова на потенціал двоелектронної обмінної взаємодії іона  $N^{3+}$  з полярною молекулою  $HF$ .

5. Одержано явні асимптотичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що відповідають за процеси двоелектронної перезарядки полярної молекули на двозарядному катіоні. Обчислено переріз резонансної двоелектронної перезарядки молекули  $CO$  на власному катіоні  $CO^{2+}$ . Виявлено сильний вплив взаємної орієнтації дипольних моментів молекулярних залишків на переріз перезарядки  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані в дисертації результати можуть знайти застосування при моделюванні елементарних процесів у астрофізичній та лабораторній плазмі, а також при розв'язанні нових задач, пов'язаних з нерезонансними переходами електронів. Виявлена в дисертації велика чутливість потенціалів обмінної взаємодії до орієнтації молекулярних залишків є вельми привабливою для технологічних застосувань, наприклад таких, як квантові обчислення. Отримані асимптотичні вирази для потенціалів обмінної взаємодії можуть бути використані для систематичних розрахунків одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом. Проведені в дисертаційній роботі розрахунки конкретних реакцій за участю полярних молекул дозволили нашим партнерам по спільним працям [30,31] правильно спланувати експеримент та пояснити його результати.

**Достовірність одержаних результатів** обумовлена використанням добре розроблених і всебічно апробованих методів (ВКБ, стаціонарної фази, функції Гріна, поверхневих інтегралів) асимптотичної теорії атомних зіткнень, ретельним тестуванням програм чисельного розрахунку перерізів реакцій, а також детальним порівнянням результатів з наявними експериментальними даними та теоретичними результатами інших авторів. Для кожної із розв'язаних у дисертації квантовомеханічних задач приведено кількісне формулювання точності, з якою отримано результат. Одержані результати опубліковані у фахових виданнях і оприлюднені на наукових конференціях.

**Особистий внесок здобувача.** Результати, що складають основу дисертаційної роботи отримані автором особисто. У працях, що виконані зі співавторами, особистий внесок здобувача полягав у виконанні аналітичних розрахунків, розробці комп'ютерних програм та проведенні числових розрахунків перерізів досліджуваних реакцій. Зокрема, у працях [29-33], [36-41], [46-48] дисертант отримав аналітичні зображення для чотирицентрових квазімолекулярних хвильових функцій, обчислив матричні елементи одно- та двоелектронної обмінної взаємодії багатозарядних іонів і катіонів з гомоядерними та полярними молекулами, а також провів розрахунки повних та парціальних перерізів реакцій перезарядки. У праці [35] дисертант одержав аналітичне зображення для обмінного матричного елементу взаємодії іона з ДЗА.

Автор брав участь у постановці задач дослідження, аналізі та обговоренні одержаних результатів, формулюванні основних наукових положень і висновків, підготовці отриманих результатів до опублікування.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень, що викладені у дисертації, доповідалися або були представлені на таких конференціях: 25<sup>th</sup> International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (Freiburg, Germany, 2007); 14<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (Chofu, Tokyo, Japan, 2008); The 13<sup>th</sup> Small Triangle Meeting on Theoretical Physics (Stara Lesna, Slovakia, 2011); The 6-th Conference on Ele-

mentary Processes in Atomic System (Bratislava, Slovakia, 2014); X, XI Міжнародній молодіжній науково-практичній конференції “Людина і космос” (Дніпропетровськ, Україна, 2008, 2009); Міжнародній конференції студентів і молодих вчених з теоретичної й експериментальної фізики “Еврика-2008”, “Еврика-2010”, “Еврика-2011” (Львів, Україна, 2008, 2010, 2011); Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2007”, “ІЕФ-2013” (Ужгород, Україна, 2007, 2013), щорічних підсумкових наукових конференціях викладачів та наукових співробітників фізичного факультету Ужгородського національного університету (Ужгород, Україна, 2005–2015 рр.).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 20 наукових праць [29-48], у тому числі 10 статей у фахових наукових журналах [29-38] і 10 – у матеріалах і тезах доповідей наукових конференцій [39-48].

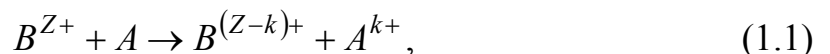
**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури та додатку. Робота викладена на 168 сторінках, містить 20 рисунків і 8 таблиць. Список літератури налічує 171 джерело.

## РОЗДІЛ 1

# ЗАСТОСУВАННЯ АСИМПТОТИЧНИХ МЕТОДІВ У ТЕОРІЇ ОДНО- ТА ДВОЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ З ПЕРЕРОЗПОДІЛОМ ПРИ ІОН-АТОМНИХ ТА ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ ЗІТКНЕННЯХ

### 1.1 Вступ до розділу 1

У багаточисленних експериментальних і теоретичних дослідженнях встановлено, що зіткнення багатозарядних іонів  $B^{Z+}$  з атомами або молекулами  $A$  можуть супроводжуватися різноманітними елементарними процесами зміни їх зарядових та електронних станів. Оскільки система взаємодіючих атомних частинок  $B^{Z+}$  і  $A$  володіє великим запасом внутрішньої енергії, то достатньо зблизити ці частинки з малими швидкостями, щоб здійснити різні процеси з великими ймовірностями. Зазначимо, що основними процесами при зіткненнях багатозарядних іонів  $B^{Z+}$  з атомами або молекулами  $A$  є електронне захоплення та іонізація, причому у різних областях відносної швидкості важких частинок домінуючим є той чи інший елементарний процес. Так, при повільних швидкостях зіткнення  $v \sim v_0 Z^{1/2}$  ( $v_0$  – характерна швидкість валентного електрона в основному стані іона  $B^{Z+}$ ) домінуючими є процеси одноелектронного ( $k = 1$ ) або багатоелектронного ( $k > 1$ ) захоплення [12]:



а процеси іонізації менш ймовірні. У області швидкостей  $v \sim v_0 Z^{1/2}$  імовірності реакцій перезарядки та іонізації зрівнюються, тоді як при високих швидкостях  $v \gg v_0 Z^{1/2}$  домінуючим стає процес іонізації, а перезарядка є малоймовірною.

Особливістю складних атомних, молекулярних та ядерних систем є те, що вони характеризуються певним числом степеней вільності, відокремлення яких, у випадку їх сильного зв'язку, не є коректним. Однак, якщо в задачі іс-

нують фізичні підстави наближено розділити “швидкі” і “повільні” змінні динамічної системи, то до її розв’язання можна застосувати адіабатичне наближення. В квантовій механіці основи адіабатичного наближення вперше були сформульовані в роботі Борна і Оппенгеймера [49] для наближеного відокремлення електронних, коливальних та обертальних степеней вільності в стійких молекулах, де адіабатичність пов’язана з малістю відношення електронної і ядерної мас. Згодом адіабатичне наближення було узагальнене на випадок повільних зіткнень атомів та молекул, для яких можна відокремити рух швидкої – електронної – підсистеми від повільної – ядерної. Система взаємодіючих атомів, які у кожний момент часу перебувають на фіксованій відстані, а після зближення знову розходяться на нескінченно велику відстань, називається квазімолекулою. Таким чином, при адіабатично повільній зміні між’ядерної відстані електронні стани квазімолекули встигають неперервно змінюватися, підлаштовуючись під зміни зовнішнього поля, викликані відносним рухом повільних атомів, і переходи між різними електронними станами не відбуваються. Електронні хвильові функції і поверхні потенціальної енергії, одержані у цьому наближенні, називаються адіабатичними. Як правило, час життя квазімолекули рівний часу прольоту одного атома відносно іншого. Так, для енергії зіткнення 0,1 – 100 кеВ цей час складає  $10^{-15} - 10^{-16}$  с., протягом якого вісь квазімолекули обертається на кут, рівний  $\pi - \theta$ , де  $\theta$  – кут розсіювання. На відміну від звичайних молекул, квазімолекули не утворюють стійких систем навіть у тих випадках, коли такі стійкі системи можливі для даної конкретної пари атомів. Мінімальна міжцентрова відстань при зіткненні атомних частинок (тобто відстань їх найбільшого зближення) набагато менша розмірів звичайних молекул. Більш того, вона може бути навіть меншою ніж розміри внутрішніх електронних оболонок, що дозволяє говорити про границю об’єднаних атомів при описанні квазімолекули.

Зазначимо, що поняття квазімолекули запровадив Р. Маллікен [50,51] невдовзі після створення квантової механіки, а згодом (в 1932 р.) В. Вейцель та О. Бік [52] привнесли квазікласичні ідеї в теорію атомних зіткнень. Тоді ж

ці автори вказали на ефект Оже як на механізм незворотної перебудови збудженої оболонки і на перетин термів як на причину переходів між ними (значимо, що задача про перетин та псевдоперетин термів була всебічно досліджена Е. Штюкельбергом, Л.Д. Ландау та К. Зінером (див., наприклад, монографію [4], огляд [14])). З тих пір сучасна теорія повільних зіткнень з перерозподілом атомних частинок будується на мові квазімолекулярних станів.

Що стосується процесів повільних зіткнень іонів з молекулами, зауважимо наступне. Перші результативні спроби теоретичного дослідження процесів іон-молекулярних зіткнень базувалися на класичному описанні всіх ядерних степеней вільності і квантово-механічному описанні електронного руху (див., наприклад, огляд [53] і книгу Бернштейна [54]). Дещо пізніше було розроблено повністю квантово-механічний та квазікласичний методи, які згодом були суттєво розвинуті В. Сідісом [55].

Найбільш поширеними методами і наближеннями у теорії низькоенергетичних іон-молекулярних зіткнень є квантово-механічний та квазікласичний підходи, а також асимптотичний метод теорії атомних зіткнень. Орієнтуючись на досліджувані в дисертаційній роботі задачі, розглянемо застосування асимптотичних методів до описання непружних одно- і двоелектронних процесів з перерозподілом у повільних іон-молекулярних зіткненнях.

## 1.2 Асимптотичні методи у теорії повільних іон-атомних та іон-молекулярних зіткнень з перерозподілом

Сучасні *ab-initio* методи дозволяють обчислювати з високою точністю поверхні потенціальної енергії триатомних квазімолекул та потенціали обмінної взаємодії  $\Delta E(R) = 2H_{kj}(R)$  для широкого класу процесів з перерозподілом у повільних іон-молекулярних зіткненнях, динаміка яких визначається областями малих та середніх міжатомних відстаней  $R$ . У асимптотичній області  $R \gg 1$  точність обчислення  $\Delta E(R)$  за допомогою традиційних *ab-initio* методів при фіксованому базисі електронних функцій суттєво зменшується.

Це пов'язано, насамперед, з тим, що обмінна взаємодія  $\Delta E(R)$  експоненціально спадає зі збільшенням  $R$  і доволі швидко досягає того ж порядку величини, що й похибки, які зумовлені використанням обмеженого базису у варіаційних обчисленнях. Проте, у багатьох випадках ефективний радіус області взаємодії значно перевищує сумарний радіус електронних оболонок взаємодіючих частинок. Іншими словами, електронні переходи, якими супроводжуються повільні зіткнення атомних частинок, здійснюються, в основному, на відстанях  $R$  між важкими частинками, набагато більших, ніж їх характерні розміри:  $R \gg 1 \text{ a.o.}$  Така ситуація має місце, наприклад, у квазірезонансних процесах, пов'язаних з обміном одним, чи двома електронами, коли електронна енергія частинок мало змінюється.

Вкажемо на дві обставини, які значно спрощують задачу теоретичного дослідження повільних іон-молекулярних зіткнень у тих випадках, коли їх динаміка визначається великими міжатомними відстанями  $R$ . По-перше, в силу малості енергії переходу і повільності зіткнень виникає можливість виділити обмежену кількість станів квазімолекулярної системи, які беруть участь у електронних переходах, виокремити конкуруючі канали реакції та дослідити їх взаємовплив.

По-друге, великі міжцентрові відстані  $R$  визначають малий параметр задачі, яким є відношення характерного розміру іонів, атомів, чи молекул до відстані між ними. Це дозволяє розкласти потенціали взаємодії атомних частинок, через які виражаються імовірності непружних процесів, у асимптотичні ряди двох принципово різних класів, що відповідають двом типам взаємодій – дальnodійній та обмінній [56,57]. Дальnodійна взаємодія обумовлена взаємодією мультипольних моментів атомних частинок, причому мультипольний момент однієї частинки може виникнути в результаті збурення полем іншої атомної частинки. Дальnodійній взаємодії відповідають асимптотичні ряди, члени яких містять обернені степені між'ядерної відстані  $R$ , причому в залежності від електронного та зарядового станів атомних частинок перший

член розкладу  $R^{-n}$  відповідає різним значенням  $n$ . Оскільки дальнодійна взаємодія визначається, в основному, областю конфігураційного простору, що відповідає рухові електронів навколо своїх власних ядер (або іонних залишків), то її потенціали можна обчислювати за допомогою теорії збурень [56,57]. Зазначимо, що основні методи розрахунку потенціалів дальнодійної взаємодії були розроблені ще в період становлення квантової механіки.

Обмінна взаємодія обумовлена перекриттям хвильових функцій валентних електронів і визначається областю конфігураційного простору, що відповідає перебуванню електронів на великих відстанях ( $\sim R$ ) від своїх власних ядер. Електронний рух у цій області сильно спотворений чужим іонним залишком, що унеможливорює обчислення потенціалу обмінної взаємодії за допомогою теорії збурень [3,57]. Потенціал обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  експоненціально спадає зі зростанням  $R$ :

$$\Delta E(R) = e^{-cR} R^b \left[ a_0 + \frac{a_1}{R} + \frac{a_2}{R^2} + \dots \right] + O(e^{-dR}). \quad (1.2)$$

Параметри  $a_i$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  залежать від конкретного електронного та зарядового станів атомних частинок, причому додатні параметри  $c$  і  $d$  ( $c < d$ ) пов'язані з потенціалами іонізації партнерів по зіткненню. За умови, що параметри  $c$  і  $b$  відомі з необхідною точністю, для знаходження головного члена асимптотичного розкладу потенціалу обмінної взаємодії  $\Delta E(R) \approx a_0 R^b e^{-cR}$  конче важливо якнайточніше визначити головний коефіцієнт  $a_0$  в (1.2).

При обчисленні повної електронної енергії квазімолекулярної системи, обмінною взаємодією, з огляду на її експоненціальну малість на великих відстанях у порівнянні з дальнодійною взаємодією, зазвичай нехтують. Проте, якщо розглядається різниця енергій двох електронних станів, енергія обмінної взаємодії може стати важливою, а у багатьох випадках навіть вирішальною. Це завжди має місце у випадку, коли два власні стани електронного гамільтоніана є квазівиродженими у певній області міжцентрових відстаней. Наприклад, асимптотичне розщеплення енергії симетричного і антисиметри-

чного станів гомоядерних двоатомних систем в області їх квазівиродження повністю визначається їх обмінною енергією, в той час як відповідні члени мультипольної взаємодії знищують один одного.

Квазівиродження електронних станів відіграє головну роль і в динаміці повільних іон-атомних (або атом-атомних) зіткнень [6,7,58]. Так, у випадку, коли швидкість зіткнення набагато менша характерної класичної швидкості зв'язаних електронів, система частинок, що стикаються, еволюціонує адіабатично без переходів між електронними станами, або з експоненціально малими переходами. Проте, в області квазівиродження, де обмінна взаємодія є великою, електронний рух дуже делокалізований, тому навіть мале неадіабатичне збурення (як, наприклад, кінематичний зв'язок електронного і ядерного руху [7,58]) може викликати сильне змішування станів, а отже і електронні переходи. Тому знання обмінної взаємодії між електронними станами є вкрай необхідним для дослідження динаміки зіткнень атомних частинок.

Вказані властивості квазімолекулярних систем складають фізичну основу замкнутої асимптотичної теорії зіткнення атомних частинок, концептуальні елементи якої було розроблено в 1950-х роках, і яка в подальшому успішно використовувалася для аналізу та розрахунку різноманітних елементарних процесів за участю атомів та іонів. Одержані на її основі класичні результати підсумовані і систематизовані у ґрунтовних монографіях [1,3,8,9,12] та численних оглядах [13-16].

Перший крок у реалізації ідей асимптотичної теорії для розрахунку параметрів резонансної перезарядки іонів при повільних зіткненнях зроблено у піонерській праці О.Б. Фірсова [59], в якій одержано представлення обмінної взаємодії між парним і непарним станами гомоядерних одноелектронних двоцентрових систем із іонними залишками через поверхневий інтеграл

$$\Delta E(R) \equiv E_u(R) - E_g(R) = \int_S (\psi_1^* \vec{\nabla} \psi_2 - \psi_2^* \vec{\nabla} \psi_1) d\vec{S}, \quad (1.3)$$

де  $\psi_1$  та  $\psi_2$  – лінійні комбінації адіабатичних молекулярних хвильових функцій, які при  $R \rightarrow \infty$  переходять у хвильові функції станів, локалізованих ві-

дповідно на іонних залишках “1” та “2”;  $S$  – перпендикулярна до міжцентрової осі площина, на якій взаємодія “активного” електрона з остовами “1” і “2” одного порядку величини;  $d\vec{S}$  – елемент поверхні  $S$ . З експоненціальною точністю формула (1.3) напряду впливає з рівняння Шредінгера:  $\hat{H}\psi_{g,u} = E_{g,u} \psi_{g,u}$ . Інтеграл Фірсова (1.3) також має фізичний зміст обмінної взаємодії: він визначає частоту електронного переходу між двома іонними центрами. Величина обмінного інтеграла визначається, в основному, електронним рухом в околі перетину вектора  $\vec{R}$  поверхнею  $S$ , що полегшує практичне обчислення  $\Delta E(R)$ . Зазначимо, що обмінна взаємодія, яка відповідає за перехід двох і більшого числа електронів між іонними остовами, також виражається в термінах поверхневих інтегралів виду (1.3), проте у цьому випадку  $S$  має зміст гіперповерхні у конфігураційному просторі “активних” електронів. Хоча асимптотичний метод поверхневих інтегралів для обчислення обмінної взаємодії в іон-атомних та атом-атомних системах є загальним, визначення областей, які дають основний внесок у  $\Delta E(R)$  (тобто, гіперповерхні  $S$ ) та розв’язання відповідного рівняння Шредінгера у в цих областях повинні бути здійснені окремо для кожного конкретного електронного процесу. Розроблений у [59] підхід був використаний у цій же роботі для розрахунку повних перерізів резонансної одноелектронної перезарядки атомів *He* та *Hg* на своїх однократних іонах.

У процесі свого подальшого розвитку та вдосконалення, асимптотичний підхід було успішно застосовано для обчислення потенціалів одноелектронної обмінної взаємодії двох атомів водню при великих відстанях між ними [60-62], двоатомних катіонів лужних металів [63-67], іонів молекул водню [68-70], нейтральних двоатомних гомо- та гетероядерних молекул [71-75] та довільних атомів при  $R \gg 1$  а.о. [76-78].

Зазначимо, що обчислення асимптотик збурених одноелектронних двоцентрових хвильових функцій, необхідних для реалізації методу поверхневих інтегралів, у приведених вище статтях базується на добре відомому методі

Ландау-Херрінга (або методі поправкової функції), який вперше був запропонований у працях [79,80]. Відомо, що метод Ландау-Херрінга придатний для знаходження хвильових функцій активного електрона, що рухається у полі двох близьких за значеннями зарядів іонних залишків [15]. У випадку ж великої асиметрії зарядів іонних залишків метод поправкової функції стає некоректним, тому випадок взаємодії атома з багатозарядним іоном вимагає окремого розгляду. Таке дослідження було вперше проведено М.І. Чібісовим у праці [81], в якій було розроблено квазікласичний метод знаходження асимптотик електронних хвильових функцій у міжцентровій області, що дає, на відміну від методу Ландау-Херрінга, правильні результати у випадку зіткнень за участю багатозарядних іонів.

Метод поверхневих інтегралів [59] виявився потужним і перспективним методом дослідження різноманітних елементарних процесів з перерозподілом, який продовжив розвиватися у двох принципово важливих напрямках: а) описання багатоелектронних процесів з перерозподілом при іон-атомних зіткненнях та б) поширення методу поверхневих інтегралів на випадок зіткнень за участю гомоядерних та полярних молекул.

Серед багатоелектронних процесів в іон-атомних зіткненнях найбільш ймовірними є двоелектронні процеси: двоелектронна перезарядка та одноелектронне захоплення з одночасним збудженням чи іонізацією мішені. Вперше, в рамках асимптотичного підходу, розщеплення парного і непарного термів для системи  $He + He^{2+}$  було обчислене у праці [82]. У цій праці враховувався внесок у розщеплення термів від “перехресних” електронних переходів, а обчислювання проводилися з хвильовими функціями нульового наближення. Найбільш повно та ретельно процес резонансної двоелектронної перезарядки при зіткненні  $He + He^{2+}$  було досліджено асимптотичними методами у праці М.І. Чібісова [83]. У цій праці вперше показано, що для одержання головного члена асимптотичного розкладу розщеплення двоелектронних термів при великих міжцентрових відстанях необхідно побудувати пра-

вильну асимптотику хвильової функції зовнішнього атомного електрона в околі налітаючого іона, де вона сильно спотворена полем цього іона. Було розраховано внески у розщеплення термів як від “перехресних”, так і від “паралельних” двоелектронних переходів. Як випливає із результатів праці [83], домінуючим внеском у потенціал резонансної двоелектронної обмінної взаємодії є внесок “перехресних” переходів, коли електрони розведені по різних ядрах і в якості нульового справедливе наближення незалежних електронів. У той же час внесок у розщеплення термів від “паралельних” переходів робить конфігурація, коли електрони локалізовані на великих відстанях від обох центрів у між’ядерній області. Оскільки непружні двоелектронні переходи можливі тільки в результаті міжелектронної взаємодії, яка у дипольному наближенні пропорційна  $R^{-3}$ , то, як показано у [83], відмінний від нуля результат, отриманий у праці [82] з хвильовими функціями нульового наближення, є невірним.

Із сказаного вище стає зрозумілим, що для обчислення потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії першочергове значення має визначення двоелектронної хвильової функції у всьому конфігураційному просторі двоелектронних координат. Ця задача розв’язана у працях [84-86] для чисто кулонівського центра та модельного потенціалу Фьюса. При цьому асимптотику атомної хвильової функції в околі збурюючого іону обчислено у [86] у квазі-класичному наближенні, що дозволило використовувати її для розрахунку двоелектронних процесів за участю багатозарядних іонів. Результати [83] були використані у праці [87] для обчислення резонансної двоелектронної перезарядки у випадку зіткнення різних пар повністю або частково іонізованих атомів із зарядами  $3 \leq Z \leq 10$ . У праці [88] метод роботи [83] узагальнено на випадок резонансної перезарядки атомів та іонів, що містять незаповнені електронні оболонки іонних залишків. Там же обчислено перерізи двоелектронної резонансної перезарядки атомів інертних газів на своїх двозарядних іонах.

Паралельно із резонансною двоелектронною перезарядкою проводилися

систематичні дослідження процесів нерезонансного двоелектронного обміну. Ці дослідження розпочалися із ґрунтовних праць [89,90], у яких приведені результати експериментальних вимірювань ефективних перерізів реакції двоелектронної перезарядки іонів  $B^{3+}$  і  $C^{4+}$  на атомах  $He$ , а також виконані детальні варіаційні розрахунки термів та перерізів реакцій  $He + C^{4+} \rightarrow He^{2+} + C^{2+}$ . У обчисленнях [90] було враховано 11 одно- та двоелектронних термів квазімолекулярної системи  $[HeC^{4+}]$ , а матричні елементи обмінної взаємодії включали як радіальні, так і обертальні зв'язки каналів реакції. Послідовна асимптотична теорія нерезонансної двоелектронної перезарядки у повільних іон-атомних зіткненнях розроблена в працях [86,91] і викладена у огляді [15] та монографії [10]. Зазначимо, що асимптотичним методом було досліджено і інші двоелектронні процеси повільних іон-атомних зіткнень, зокрема пеннінгівська іонізація неметастабільними атомами [84] та одноелектронна перезарядка з одночасним збудженням іона мішені [92,93].

Щодо іншого напрямку розвитку методу поверхневих інтегралів, а саме його поширення на описання іон-молекулярних зіткнень, зауважимо таке. На даний час існує дуже обмежена кількість праць, в яких в рамках асимптотичного підходу досліджувалися елементарні процеси з перерозподілом за участю молекулярних частинок. Їх огляд розпочнемо із робіт, в яких вивчалися процеси одноелектронного захоплення. Насамперед, відмітимо ранні праці [94,95], де асимптотичними методами розраховано потенціал обмінної взаємодії молекулярного іона зі своєю молекулою, а також проведено розрахунки повних перерізів одноелектронної резонансної перезарядки у зіткненнях  $H_2^+ + H_2$ ,  $N_2^+ + N_2$  та  $O_2^+ + O_2$ . Крім того, в [95] запропоновано зручний метод розрахунку асимптотичних коефіцієнтів хвильових функцій валентного електрона двоатомної гомоядерної молекули. У роботі [96] всебічно досліджено асимптотичні властивості задачі трьох кулонівських центрів  $eZ_1ZZ$ , зокрема поверхні потенціальної енергії та хвильові функції для цієї квазімо-

лекулярної системи. Там же методом Ландау-Херрінга одержано асимптотику головного члену одноелектронної обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  двоатомної гомоядерної молекули з атомним іоном і обчислено перерізи перезарядки у зіткненнях молекулярних іонів водню  $H_2^+$  з іонами  $He^{2+}$ ,  $Li^{3+}$ ,  $Be^{4+}$ . Найсамкінець, відзначимо недавні праці [97,98], в яких методом Ландау-Херрінга досліджувалися процеси одноелектронного захоплення у зіткненнях нейтральних полярних молекул із власними катіонами та дипольно-зв'язаними аніонами (ДЗА). Зокрема, у праці [97] показано, що врахування залежності обмінного потенціалу від орієнтації дипольних моментів відносно молекулярної осі може змінити характерну для резонансної перезарядки залежність перерізу від швидкості зіткнення з резонансної на квазірезонансну. У роботі [98] розглянуто механізм переходу реакції перезарядки при зіткненні полярних молекул з ДЗА із квазірезонансної у резонансну за рахунок компенсації дефекту резонансу при зміні обертальних станів молекулярних частинок, що зіштовхуються.

Дослідження асимптотичними методами процесів двоелектронного захоплення при повільних зіткненнях іонів з молекулами, обмежується, наскільки нам відомо, роботами [99,100]. У праці [99] одержано аналітичні представлення для потенціалів обмінної взаємодії, відповідальних за резонансну двоелектронну перезарядку двоатомної молекули на своєму іоні. У роботі [100] в рамках методу Ландау-Херрінга вперше одержано аналітичні представлення для асимптотики одно- та двоелектронної обмінної взаємодії двоатомних гомоядерних молекул з атомними іонами. Розроблений метод використано в праці [100] для обчислення перерізів процесів одно- та двоелектронної перезарядки у зіткненні  $H_2 + He^{2+}$  для енергій зіткнення 0,1 – 30 кеВ/а.о.м.

### 1.3 Висновки до розділу 1

Із наведених вище літературних джерел видно, що в фізиці іон-атомних зіткнень найбільш детально теоретично вивчені процеси одноелектронної перезарядки та іонізації атомів. Розвинуті теоретичні методи достатньо надійно описують багаточисленні експериментальні дані, а порівняння одержаних теоретичних результатів з експериментальними даними свідчить про перспективність використання асимптотичних методів для дослідження таких процесів. Інша ситуація спостерігається для одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом в іон-молекулярних зіткненнях, де теорія помітно відстає від експерименту. Причиною цього є те, що в динаміці вказаних процесів головну роль відіграють складні для теоретичного описання обмінно-кореляційні, орієнтаційні, бар'єрні та інші ефекти, які відіграють істотну роль при розрахунках термів і хвильових функцій чотирицентрових квазімолекул, матричних елементів одно- та двоелектронної обмінної взаємодії, а також парціальних та повних перерізів перезарядки в іон-молекулярних зіткненнях. Тому поряд з розвитком різноманітних чисельних методів, великого значення набувають аналітичні підходи, насамперед асимптотичний метод теорії атомних зіткнень, який постійно розвивається, про що свідчать публікації останніх років [62,67,70,75,97,98,100].

## РОЗДІЛ 2

### АСИМПТОТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ, УТВОРЕНИХ БАГАТОЗАРЯДНИМ ІОНОМ ТА МОЛЕКУЛОЮ

#### 2.1 Вступ до розділу 2

Як зазначалося у підрозділі 1.2, великі перерізи процесів з перерозподілом при повільних зіткнення багатозарядних іонів з атомами та молекулами вказують на те, що їх динаміка визначається переважно великими міжатомними відстанями  $R$  у порівнянні із характерними розмірами партнерів по зіткненню. Ця обставина, з одного боку, значно ускладнює теоретичне дослідження таких процесів стандартними *ab-initio* методами, а з іншого – дозволяє використовувати для їх описання асимптотичні методи теорії атомних зіткнень [3,15].

Стосовно досліджуваних у дисертаційній роботі задач, реалізація асимптотичних методів при вивченні різноманітних елементарних процесів полягає у наступному. Для знаходження асимптотики хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у всій області визначення ( $1 a.o. \leq r_a \leq R$ ) доцільно виокремити три основні області конфігураційного простору електронних координат  $\Omega_{ai}$  ( $i=1,2,3$ ), у яких функція  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$  задається різними типами асимптотичної поведінки. Вказані області електронних координат  $\Omega_{ai}$  визначимо такими умовами:  $\Omega_{a1} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \sim r_a \ll r_b \approx R\}$ ,  $\Omega_{a2} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \ll r_a \sim r_b \sim R/2\}$ ,  $\Omega_{a3} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \sim r_b \ll r_a \approx R\}$  ( $r_{a(b)}$  – відстань електрона від частинки  $A(B)$ ). У кожній із областей  $\Omega_{ai}$  виділимо головні члени відповідного рівняння Шредінгера для електронного руху, відкинемо малі за величиною збурення і розв'яжемо отримане рівняння точно. Зшиваючи розв'язки  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$  у суміжних областях, знайдемо правильну

хвильову функцію нульового наближення багатоцентрної задачі у всій області визначення ( $1 a.o. \leq r_a \leq R$ ).

Зупинимося коротко на процедурі зшивання розв'язків  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$ , одержаних у областях  $\Omega_{ai}$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Зазначимо, що в квантовій теорії розсіювання широко використовують найпростіший варіант методу зшивання розв'язків звичайних диференціальних рівнянь. У цьому випадку в точці, в якій здійснюють зшивання, порівнюють розв'язки, які містять скінчене число невизначених коефіцієнтів. Ці коефіцієнти визначаються шляхом розв'язання відповідної системи алгебраїчних рівнянь. Для диференціальних рівнянь в частинних похідних процедура зшивання значно складніша і опирається на принцип локальності диференціальних рівнянь, який дає можливість будувати розв'язки в “малому” [101]. Твердження, яке називається принципом локальності, у даному випадку полягає в тому, що властивість розв'язку в околі многовиду  $\Omega$ , де відбувається зшивання, залежить лише від властивості потенціалу в цьому околі і від виду розв'язків на многовиді  $\Omega$  [101]. Конкретизуючи принцип локальності у досліджуваних нами задачах, відзначимо, що асимптотичні властивості розв'язків  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$  у області конфігураційного простору електронних координат  $\Omega_{ai}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) залежать тільки від характеристик трицентрового потенціалу у цій області і від умов зшивання його асимптотик у суміжних областях. Ця обставина значно спрощує розв'язання поставленої задачі побудови асимптотики квазімолекулярної функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  у всій області визначення ( $1 a.o. \leq r_a \leq R$ ) і утворює математичне підґрунтя асимптотичної теорії атомних зіткнень.

Розділ 2 присвячений дослідженню асимптотичними методами хвильових функцій квазімолекулярних систем  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  у всьому конфігураційному просторі електронних координат. У цьому розділі одержано аналітичні представлення для одноелектронних хвильових функцій у міжцентровій області у випадку квазімолекулярних систем, утворених багатозарядним іоном та двоатомною гомоядерною молекулою (підрозділ 2.2), полярною мо-

лекулюю, а також дипольно-зв'язаним аніоном (підрозділ 2.3). У підрозділі 2.4 методом двоцентрової функції Гріна одержано аналітичне зображення для асимптотики хвильової функції полярної молекули у околі полярного катіона. При цьому хвильові функції отримано у квазікласичному наближенні, а полярна молекула розглядається у наближенні кулоно-дипольного потенціалу.

## 2.2 Одноелектронна хвильова функція двоатомної гомоядерної молекули у міжцентровій області

Із сказаного вище слідує, що першим необхідним етапом дослідження асимптотичних властивостей квазімолекулярних систем є одержання асимптотик хвильових функцій  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  і  $\Psi_b(\vec{r}_b)$  у міжцентровій області конфігураційного простору  $\Omega_{a2} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \ll r_a \sim r_b \sim R/2\}$ . Очевидно, що при великих  $R$  ці функції слабо відрізняються від незбурених молекулярної  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  і атомної  $\Psi_b^{(0)}(\vec{r}_b)$  хвильових функцій. Проте, ця незначна відмінність, яка викликана спотворенням електронної густини молекули або іона чужим збурюючим центром при  $R \gg 1 a.o.$ , дуже істотна, оскільки саме вона визначає правильну асимптотику потенціалу обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$ . Таким чином, виникає необхідність правильного обчислення хвильових функцій “майже” вільних атомних частинок, тобто врахування невеликого, але суттєвого для перекривання, спотворення хвильових функцій при великих відстанях  $R \gg 1 a.o.$  між частинками. Зрозуміло, що при цьому можна обмежитися дослідженням класично забороненої підбар'єрної області руху електрона, де електронна густина значно менша, ніж максимальна густина (всередині атома або молекули).

На цьому етапі важливим є вибір методу розв'язання рівняння Шредінгера у далекій підбар'єрній області  $\Omega_{a2} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \ll r_a \sim r_b \sim R/2\}$ . У праці [64] при обчисленні потенціалу обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  методом поверхневих інтегралів було запропоновано замінити у всьому конфігурацій-

ному просторі (за винятком малих областей в околі збурюючої частинки) квазімолекулярні хвильові функції  $\Psi_a$  ( $\Psi_b$ ) наближеними розв'язками  $\Psi_a^{(0)} \chi_a$  ( $\Psi_b^{(0)} \chi_b$ ), де  $\Psi_a^{(0)}$  ( $\Psi_b^{(0)}$ ) – хвильова функція незбуреної частинки  $A^{(Z_a-1)+}$  ( $B^{(Z_b-1)+}$ ). При цьому спотворення хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$  ( $\Psi_b^{(0)}$ ) іоном  $B^{Z_b+}$  ( $A^{Z_a+}$ ), що перебуває на великих відстанях  $R$ , можна врахувати за допомогою поправкових функцій  $\chi_a = \exp(-S_1^{(a)} - S_2^{(a)} - \dots)$  та  $\chi_b = \exp(-S_1^{(b)} - S_2^{(b)} - \dots)$ , де  $S_1^{(a),(b)}$ ,  $S_2^{(a),(b)}$  і т.д. – величини послідовно вищого порядку малості за степенями  $1/R \ll 1$ , які обчислюються методами теорії збурень Релея-Шредінгера [64,68,79,80,102]. При цьому врахування лише  $S_1^{(a),(b)}$  приводить до відомого методу Ландау-Херрінга (або методу поправкової функції) [15].

Якщо ж у міжцентровій області, при  $r_a \sim r_b \sim R/2$ , потенціал  $V_b = -Z_b/r_b$  взаємодії молекулярного електрона з багатозарядним іоном  $B^{Z_b+}$  швидко змінюється (випадок  $Z_b \gg Z_a$ ), то врахування лише головного члену розкладу  $S_1^{(a)}$ , як було показано у статті [64], недостатньо для знаходження правильної асимптотики одноелектронної молекулярної хвильової функції  $\Psi_a$ . У цьому разі поправки другого  $S_2^{(a)}$  та вищих порядків у міжцентровій області не малі і їх, поряд із  $S_1^{(a)}$ , необхідно враховувати у  $\Psi_a$ .

У випадку іон-атомних зіткнень при  $Z_b \gg Z_a$  для знаходження правильних асимптотик квазімолекулярних хвильових функцій  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  у міжцентровій області конфігураційного простору у праці [81] вперше було розроблено коректний непертурбативний метод, який полягає у наближеному обчисленні хвильових функцій  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  у рамках стандартного квазікласичного наближення [103]. У роботі [86] метод [81] використано для визначення асимптотик одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи

”атом+багатозарядний іон” не лише у міжцентровій області, але й у всьому конфігураційному просторі.

У цьому розділі квазікласичне наближення, що було запропоноване у праці [81] і розвинуто у роботі [86], поширено на дослідження асимптотик одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярних систем  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  у всьому конфігураційному просторі. Орієнтуючись на досліджувані в дисертаційній роботі задачі, розглянемо загальний випадок взаємодії молекул  $A^{(Z_a-1)+}$  з атомними або молекулярними іонами  $B^{Z_b+}$ . Деталізація типу частинок  $A^{(Z_a-1)+}$  і  $B^{Z_b+}$  буде здійснюватися для кожного конкретного процесу зіткнень.

Будемо вважати, що молекулярний  $A^{Z_a+}$  та іонний  $B^{Z_b+}$  кістяки містять замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення. За цих умов задача зводиться до розгляду руху активного електрона у полі двох іонів: молекулярного –  $A^{Z_a+}$  і атомного –  $B^{Z_b+}$ . У рамках запровадженого одноелектронного наближення розглянемо рівняння Шредінгера, що описує рух електрона у полі з аксіально-симетричним потенціалом  $V_a$  іона двоатомної гомоядерної молекули  $A^{Z_a+}$  та у полі зі сферично-симетричним потенціалом  $V_b$  атомного іону  $B^{Z_b+}$ :

$$(\hat{H} - E)\Psi(\vec{r}_a) \equiv \left( -\frac{\Delta}{2} + V_a(\vec{r}_a) + V_b(r_b) - E \right) \Psi(\vec{r}_a) = 0, \quad (2.1)$$

де  $\Psi(\vec{r}_a)$  та  $E$  – відповідно хвильова функція та енергія активного електрона,  $\vec{r}_a$  та  $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$  – радіус-вектори електрона відносно молекулярного  $A^{Z_a+}$  та атомного  $B^{Z_b+}$  іонів (див. рис. 2.1). Нижче при описанні одноелектронних процесів за участю гомоядерних молекул під позначенням  $A_p^{(Z_a-1)+}$  на рис. 2.1 будемо розуміти молекулярний остов  $A^{Z_a+}$  із асимптотичним зарядом  $Z_a$  (для нейтральної гомоядерної молекули  $Z_a = 1$ ), а під  $d_{1a}$  – рівноважну відс-

тань  $d$ . Ефективні потенціали  $V_a$  і  $V_b$  мають наступну асимптотичну поведінку:

$$V_{a,b}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -Z_{a,b}/r, \quad (2.2)$$

де  $Z_b$  - асимптотичний заряд атомного іону  $B^{Z_b+}$ .

Зауважимо насамперед, що в одноелектронному наближенні електронний гамільтоніан  $\hat{H}$  квазімолекулярної системи  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  залежить від трьох параметрів: відстані  $R$  від центра мас двоатомної молекули  $A^{Z_a+}$  до іона  $B^{Z_b+}$ , рівноважної відстані  $d$  між однаковими ядрами молекулярного іона  $A^{Z_a+}$  та кута  $\beta$  між векторами  $\vec{d}$  і  $\vec{R}$ . Для описання квазімолекули  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  запровадимо дві системи координат  $\{x, y, z\}$  і  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  зі спільним початком  $O$  у центрі мас молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  так, щоб вісь  $z$  була направлена вздовж вектора  $\vec{R}$ , а вісь  $\tilde{z}$  – уздовж вектора  $\vec{d}$  (рис. 2.1). Перехід від  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  визначається трьома кутами Ейлера  $\alpha, \beta, \gamma$  [104]. Оскільки взаємна орієнтація координатних осей  $(\tilde{x}, x)$  та  $(\tilde{y}, y)$  заздалегідь не фіксована, зручно вибрати їх таким чином, щоб  $Oy' \parallel Oy$ . У цьому випадку  $\alpha = \gamma = 0$  і перехід від  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  можна здійснити одним поворотом навколо осі  $O\tilde{y}$  (або  $Oy$ ) на кут  $\beta$ .

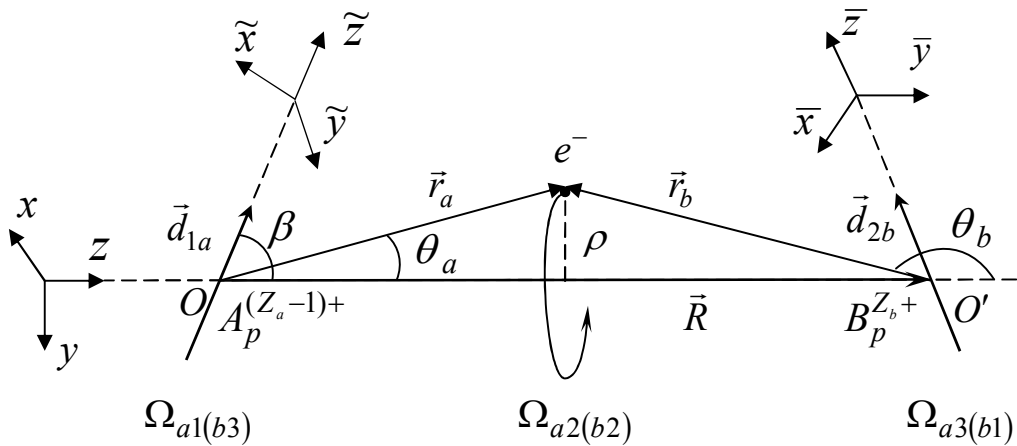


Рис. 2.1. Геометрія квазімолекули та позначення.

У границі  $R \rightarrow \infty$  спектр власних значень енергії в рівнянні (2.1) збігається з власними значеннями  $E_a^{(0)}$  або  $E_b^{(0)}$  відповідно незбурених іонів  $A^{Z_a+}$  та  $B^{Z_b+}$ . Позначимо через  $E_a$  збурені рівні енергії у випадку, коли електрон перебуває у зв'язаному стані двоатомної молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  (квазімолекула  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ ), та  $E_b$ , якщо електрон зв'язаний з іоном  $B^{Z_b+}$  (квазімолекула  $A^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ ):

$$E_{a,b} = E_{a,b}^{(0)} - Z_{b,a} / R + O(1/R^2). \quad (2.3)$$

Знайдемо асимптотичні розв'язки  $\Psi(\vec{r}_a)$  рівняння (2.1) у далекій підбар'єрній області, де  $1 a.o. \ll r_a \sim R/2$ , у випадку, коли стан електрона у полі іонного залишку  $B^{Z_b+}$  невироджений. У цій області електронних координат потенціали  $V_a$  і  $V_b$  можна замінити їх кулонівськими асимптотиками (2.2), а рівняння (2.1) звести до такого вигляду:

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{r_b} + E_a \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0. \quad (2.4)$$

Вважаємо, що відстані між взаємодіючими частинками великі,  $R \gg 1 a.o.$ , тому в околі молекули  $A^{(Z_a-1)+}$ , тобто в області  $\Omega_{a1} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \sim r_a \ll r_b \approx R\}$ , хвильова функція  $\Psi_a(\vec{r})$  збігається з незбуреною молекулярною хвильовою функцією. Це дає природну граничну умову при розв'язанні рівняння (2.4):

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \xrightarrow{2n_a^2 \ll r_a \ll R} \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a), \quad (2.5)$$

де  $\Psi_a^{(0)}$  – хвильова функція незбуреної двоатомної молекули  $A^{(Z_a-1)+}$ .

Як показано у роботі [95], нормована власна функція  $\Psi_a^{(0)}$  молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  області  $1 a.o. \ll r_a \ll R$  може бути зображена у одноцентровому виді:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \Big|_{2n_a^2 \ll r_a \ll R} = A(\tilde{\theta}_a) r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-r_a/n_a} \frac{\exp(im_a \tilde{\phi}_a)}{\sqrt{2\pi}}, \quad (2.6)$$

де  $\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a$  – сферичні кути вектора  $\vec{r}_a$  у координатній системі  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ,  $m_a$  – проекція орбітального моменту  $\ell_a$  електрона на молекулярну вісь  $\vec{d}$ ,  $n_a = (-2E_a^{(0)})^{-1/2}$ . На відміну від випадку атомних частинок, в асимптотичний коефіцієнт  $A(\tilde{\theta}_a)$  включено кутову залежність хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$ . Асимптотичний коефіцієнт  $A(\tilde{\theta}_a)$  можна одержати, розклавши його за нормованими приєднаними поліномами Лежандра  $\Theta_\ell^m(\tilde{\theta}_a)$  ( $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_\ell^m(\theta)e^{im\phi}(2\pi)^{-1/2}$ , де  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  – нормовані сферичні гармоніки):

$$A(\tilde{\theta}_a) = \sum_{s=0,1}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} \Theta_{s+|m_a|}^{m_a}(\tilde{\theta}_a). \quad (2.7)$$

Коефіцієнти розкладу  $a_s^{m_a \ell_a}$  обчислюють, порівнюючи асимптотику хвильової функції (2.6) з точною (чисельною) електронною хвильовою функцією, а підсумовування в (2.7) проводиться за цілими  $s$  тієї ж парності, що і число  $\delta$ :

$$\delta = \begin{cases} 0, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ парне,} \\ 1, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ непарне.} \end{cases} \quad (2.8)$$

При переході від системи координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  вираз (2.7) для асимптотичного коефіцієнта  $A(\tilde{\theta}_a)$  перетворюється наступним чином [104]:

$$A(\tilde{\theta}_a) \frac{e^{im_a \tilde{\phi}_a}}{\sqrt{2\pi}} = \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a), \quad (2.9)$$

де  $D_{mm'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$  – функції Вігнера, а  $\theta_a, \phi_a$  – сферичні кути вектора  $\vec{r}_a$  в координатній системі  $\{x, y, z\}$ . Використовуючи (2.9), одержимо наступне зображення асимптотики хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  у координатній системі  $\{x, y, z\}$ :

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \underset{2n_a^2 \ll r_a \ll R}{=} r_a^{Z_a n_a - 1} \exp(-r_a / n_a) \times \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a). \quad (2.10)$$

Перейдемо до знаходження хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  електрона молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  у підбар'єрній області, де його взаємодія з чужим іоном не є малою і не може розглядатися як збурення. Оскільки при великій асиметрії зарядів  $Z_a$  і  $Z_b$  зміна потенціальної енергії молекулярного електрона під бар'єром не мала, то використання методу поправкової функції (методу Ландау-Херрінга) для знаходження  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  у всій області тунелювання не є коректним. Як зазначалося вище, у цьому випадку правильні квазімолекулярні хвильові функції у міжцентровій області вперше отримано у праці [81] за допомогою розробленого там квазікласичного методу, який ґрунтується на фізично наочній картині підбар'єрного руху електрона і в явному вигляді враховує точну форму потенціального бар'єру, що розділяє взаємодіючі частинки вздовж міжцентрової осі. На відміну від методу Ландау-Херрінга та теорії збурень, квазікласичне наближення не пов'язане з малістю взаємодії і тому має більш широку область застосовності, дозволяючи досліджувати кількісні закономірності у поведінці та властивостях квазімолекулярних систем. Крім того, метод ВКБ дозволяє отримати аналітичні вирази для потенціалів обмінної взаємодії при довільних значеннях зарядності налітаючого іону  $B^{Z_b+}$ .

Поширимо квазікласичний метод [81] на дослідження асимптотичних властивостей квазімолекулярної системи  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ . Будемо шукати розв'язок рівняння (2.4) у міжцентровій області ( $r_a \sim R/2$ ) у виді:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{=} \frac{Q_a(\vec{r}_a)}{r_a} \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a), \quad (2.11)$$

де  $Q_a(\vec{r}_a)$  – нова шукана функція. Основну залежність функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  від кутів  $\theta_a, \phi_a$  у виразі (2.11) визначають сферичні функції  $Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a)$ . У той же час залежність функції  $Q_a(\vec{r}_a)$  від напрямку  $\vec{r}_a$  слабка і обумовлена наявністю іона  $B^{Z_b+}$  на асимптотично великій відстані  $R$ .

Подальше дослідження зручно проводити у сферичних координатах  $(r, \theta, \phi)$ , в яких оператор Лапласа  $\Delta$  має вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\Omega}, \quad (2.12)$$

де  $\Delta_{\Omega}$  – кутова частина оператора  $\Delta$  :

$$\Delta_{\Omega} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (2.13)$$

Підставивши вирази (2.11) і (2.12) у рівняння (2.4) та використавши рівняння на сферичні функції

$$\Delta_{\Omega} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) = -(s+|m_a|)(s+|m_a|+1) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a), \quad (2.14)$$

одержимо:

$$\begin{aligned} & \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times \\ & \times \left\{ -\frac{1}{2} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) \frac{1}{r_a} \frac{\partial^2 Q_a(\vec{r}_a)}{\partial r_a^2} - \frac{1}{2r_a^3} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) \Delta_{\Omega} Q_a(\vec{r}_a) + \right. \\ & + \frac{1}{2r_a^3} (s+|m_a|)(s+|m_a|+1) Q_a(\vec{r}_a) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) - \frac{1}{r_a^3} \vec{\nabla} Q_a(\vec{r}_a) \vec{\nabla} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) - \\ & \left. - \left( \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}|} + E_a \right) \frac{Q_a(\vec{r}_a)}{r_a} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) \right\} = 0. \quad (2.15) \end{aligned}$$

Оскільки  $a_s^{m_a \ell_a} \neq 0$ ,  $D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \neq 0$ , то із останнього рівняння маємо:

$$\begin{aligned} & Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) \left[ \frac{\partial^2 Q_a(\vec{r}_a)}{\partial r_a^2} + 2 \left( \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}|} + E_a \right) Q_a(\vec{r}_a) \right] + \\ & + Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) \left[ \frac{\Delta_{\Omega} Q_a(\vec{r}_a)}{r_a^2} - \frac{1}{r_a^2} (s+|m_a|)(s+|m_a|+1) Q_a(\vec{r}_a) \right] + \\ & + \frac{2}{r_a^2} \vec{\nabla} Q_a(\vec{r}_a) \vec{\nabla} Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a) = 0. \quad (2.16) \end{aligned}$$

При великих міжцентрових відстанях  $R \gg 1 a.o.$  членами  $\sim R^{-2}$  (і вищого порядку малості) в (2.16) можна знехтувати, тому із останнього співвідношення одержимо таке рівняння для шуканої функції  $Q_a(\vec{r}_a)$  в області  $r_a \sim R/2$ :

$$\frac{d^2 Q_a(\vec{r}_a)}{dr_a^2} - p^2(\vec{r}_a) Q_a(\vec{r}_a) = 0, \quad (2.17)$$

де квазіімпульс  $p(\vec{r}_a)$  визначається співвідношенням:

$$p^2(\vec{r}_a) = 2 \left( -|E_a| + \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}|} \right). \quad (2.18)$$

Таким чином, незважаючи на тривимірність задачі в цілому, одержане рівняння (2.17) виявилось одновимірним. При  $2n_a^2 \ll r_a \ll R$  розв'язок рівняння (2.17) повинен забезпечити збіжність хвильової функції (2.11) до асимптотики незбуреної хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$  (2.10).

Оскільки тунелювання електрона через потенціальний бар'єр, що розділяє центри  $A^{Z_a+}$  і  $B^{Z_b+}$ , відбувається переважно уздовж осі  $\vec{R}$ , зобразимо квазіімпульс  $p(\vec{r}_a)$  у виді:

$$p^2(\vec{r}_a) \approx p^2(z) + O(\rho^2 / R^2), \quad (2.19)$$

де  $p(z)$  – квазіімпульс електрона вздовж міжцентрової осі  $\vec{R}$

$$p^2(z) = 2 \left( -|E_a| + \frac{Z_a}{z} + \frac{Z_b}{R-z} \right). \quad (2.20)$$

У формулах (2.19) і (2.20)  $z$  – компонента вектора  $\vec{r}_a$  уздовж  $\vec{R}$ , а

$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} \ll R$  – відстань від осі  $\vec{R}$ . У міжцентровій області

$r = z\sqrt{1 + \rho^2 / z^2} \approx z + \frac{\rho^2}{2z}$ , тому розв'язок  $Q_a(\vec{r}_a)$  рівняння (2.17) близько до

між'ядерної осі, тобто при  $\rho \ll z \sim R$ , можна зобразити у вигляді [81]:

$$Q_a(\vec{r}_a) \approx Q_a(z) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right), \quad (2.21)$$

де функція  $Q_a(z)$  задовольняє рівняння

$$\frac{d^2 Q_a(z)}{dz^2} - p^2(z) Q_a(z) = 0. \quad (2.22)$$

При цьому експоненту в зображенні (2.21) розкласти немає потреби, оскільки функція (2.21) експоненціально затухає на відстанях від осі  $\rho \sim \sqrt{z} \ll R$ . Детальніший аналіз використаних тут наближень буде зроблений у розділі 3 при обговоренні одержаних результатів для потенціалів обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$ .

Загальний розв'язок рівняння (2.22), що відповідає фізичній постановці задачі, у квазікласичному наближенні має стандартний вид

$$Q_a(z) = \frac{C}{\sqrt{p(z)}} \exp\left(-\int_{z_1}^z |p(z')| dz'\right), \quad (2.23)$$

а точки повороту  $z_1, z_2$  на між'ядерній осі визначаються із умови  $p(z) = 0$ :

$$z_{1,2} = \frac{1}{2|E_a|} \left\{ (R|E_a| - Z_b + Z_a) \pm \sqrt{(R|E_a| - Z_b + Z_a)^2 - 4Z_a R|E_a|} \right\}. \quad (2.24)$$

Константу нормування  $C$  в розв'язкові (2.23) знайдемо, підставивши вирази (2.21), (2.23) у хвильову функцію (2.11) і “зшиваючи” одержаний розв'язок із асимптотикою незбуреної хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  (2.10) при  $2n_a^2 \ll r_a \ll R$ . У результаті одержимо:

$$C = \frac{1}{\sqrt{n_a}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a}, \quad e = 2.718\dots \quad (2.25)$$

Використовуючи результати (2.11), (2.21), (2.23) та (2.25), одержимо наступний вираз для асимптотики одноелектронної трицентрової хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у підбар'єрній області у квазікласичному наближенні:

$$\Psi_a(\vec{r}_a)_{r_a \sim R/2} = \frac{Q_a(z)}{z} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \times \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|,k}(\theta_a, \phi_a), \quad (2.26)$$

де

$$Q_a(z) = \frac{1}{\sqrt{n_a p(z)}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \exp \left( - \int_{z_1}^z p(z') dz' \right). \quad (2.27)$$

Дослідимо діатомну границю одержаної трицентрової хвильової функції (2.26), (2.27). У границі об'єднаних атомів гомоядерної молекули, коли  $d = 0$ ,  $\beta = 0$  і  $D_{km_a}^{s+|m_a|}(0,0,0) = \delta_{km_a}$ , вирази (2.26) і (2.27) зводяться до відомої квазікласичної формули для двоцентрової хвильової функції системи “атом + багатозарядний іон” [81]:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{\approx} \frac{A_0 Q_a(z)}{z} \exp \left( - \frac{\rho^2 p(z)}{2z} \right) Y_{\ell_a m_a}(\theta_a, \phi_a), \quad (2.28)$$

де  $A_0$  – асимптотичний нормувальний коефіцієнт хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r})$  валентного електрона в об'єднаному атомному іоні  $A^{(Z_a-1)+}$  [1,105,106]:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \underset{r_a \gg 2n_a^2}{=} A_0 r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-r_a/n_a} Y_{\ell_a m_a}(\theta_a, \phi_a). \quad (2.29)$$

Використовуючи (2.28), неважко одержати вираз для асимптотики одноелектронної трицентрової хвильової функції  $\Psi_b(\vec{r}_b)$  квазімолекули  $A^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$  у міжцентровій області. Для цього достатньо у виразах (2.27) та (2.28) виконати наступні заміни:  $Z_a \rightarrow Z_b$ ,  $A_0 \rightarrow B_0 \equiv B_{n_b \ell_b}$ ,  $n_a \rightarrow n_b$ ,  $\ell_a \rightarrow \ell_b$ ,  $m_a \rightarrow m_b$ ,  $z_1 \rightarrow z_2$ ,  $z \rightarrow z' = R - z$ ,  $\theta_a \rightarrow \pi - \theta_b$ ,  $\phi_a \rightarrow \phi_b$ . У результаті одержимо:

$$\Psi_b(\vec{r}_b) \underset{r_b \sim R/2}{=} \frac{(-1)^{\ell_b} B_{n_b \ell_b} Q_b(z')}{z'} \exp \left( - \frac{\rho^2 p(z')}{2z'} \right) Y_{\ell_b m_b}(\theta_b, \phi_b), \quad (2.30)$$

де

$$Q_b(z') = \frac{1}{\sqrt{n_b p(z')}} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \exp \left( \int_{z_2}^{z'} p(z) dz \right), \quad (2.31)$$

а  $n_b = (-2E_b^{(0)})^{-1/2}$ .

У виразі (2.30) величина  $B_{n_b \ell_b}$  – асимптотичний нормувальний коефіцієнт незбуреної хвильової функції  $\Psi_b^{(0)}(\vec{r}_b)$  валентного електрона в багатозарядному іоні  $B^{(Z_b-1)+}$ . Оскільки значення коефіцієнтів  $B_{n_b \ell_b}$  суттєво впливають на точність одержаних в рамках асимптотичного методу результатів (див., наприклад, [3]), з'ясуємо докладніше питання про їх визначення. Хвильова функція  $\Psi_b^{(0)}(\vec{r}_b)$  незбуреного атома  $B$  в області  $\Omega_{b1} = \{r_a, r_b : 1 a.o. \sim r_b \ll r_a \approx R\}$  (див. рис. 2.1) задовольняє рівняння Шредінгера:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_b(r_b) - E_b^{(0)}\right) \Psi_b^{(0)}(\vec{r}_b) = 0. \quad (2.32)$$

Для сферично симетричного потенціалу  $V_b(r_b)$  в одночастинковому наближенні кутові змінні  $\vec{r}_b / r_b \equiv (\theta_b, \phi_b)$  в рівнянні (2.32) можна відокремити

$$\Psi_b^{(0)}(\vec{r}_b) = R_b^{(0)}(r_b) r_b^{-1} Y_{\ell_b m_b}(\theta_b, \phi_b), \quad (2.33)$$

а для радіальної функції  $R_b^{(0)}(r_b)$  одержати диференціальне рівняння

$$\frac{d^2 R_b^{(0)}(r_b)}{dr_b^2} + 2 \left[ E_b^{(0)} - V_b(r_b) - \frac{\ell_b(\ell_b + 1)}{2r_b^2} \right] R_b^{(0)}(r_b) = 0. \quad (2.34)$$

Коефіцієнти асимптотичного розкладання функції  $R_b^{(0)}(r_b)$  за степенями  $r_b^{-1}$  при  $r_b \rightarrow \infty$  корелюють з коефіцієнтами такого ж розкладання потенціалу  $V_b(r_b)$ . Розглянемо асимптотичну поведінку потенціалу  $V_b(r)|_{r \rightarrow \infty}$  більш докладно. Перш за все зауважимо, що обмінна взаємодія з залишковими електронами експоненціально спадає при  $r_b \rightarrow \infty$ , тому нею можна знехтувати. Крім того, потенціал  $V_b(\vec{r}_b)$ , окрім кулонівської, може містити взаємодії вищих мультипольностей. Проте, дипольний момент остова дорівнює нулю, а квадрупольний момент атомів або іонів чисельно малий. Тому в асимптотичному розкладанні функції Уіттекера  $W_{n_b Z_b, \ell_b + 1/2}(2r_b / n_b)$ , що є розв'язком рівняння (2.34) із кулонівським потенціалом, достатньо обмежитися першими трьома членами:

$$R_b^{(0)}(r_b) = B_{n_b \ell_b} r_b^{n_b Z_b} e^{-r_b/n_b} \left[ 1 + \frac{\ell_b(\ell_b + 1) - n_b Z_b (n_b Z_b - 1)}{2n_b^{-1} r_b} + \right. \\ \left. + \frac{-2 + \ell_b(\ell_b + 1) - n_b Z_b (n_b Z_b - 3)}{8n_b^{-2} r_b^2} + \dots \right], \quad r_b/n_b \gg 1, \quad r_b/n_b^2 \gg Z_b. \quad (2.35)$$

Коефіцієнт  $B_{n_b \ell_b}$  можна визначити, зшиваючи асимптотичний вираз (2.35) із варіаційними (наприклад, хартрі-фоківськими) хвильовими функціями  $R_b^{(HF)}(r)$  в області координат справа від останнього максимуму функції  $R_b^{(HF)}(r)$  [105,106]. Зазначимо, що внутрішньоатомна область впливатиме на функцію (2.30) тільки через асимптотичний коефіцієнт  $B_{n_b \ell_b}$ . Для воднево-подібних іонів, а також для високозбуджених (рідбергівських) станів, у яких електрон переважно рухається далеко від остова, де потенціал  $V_b$  близький до кулонівського (2.2), асимптотичний коефіцієнт  $B_{n_b \ell_b}$  можна записати у аналітичному виді [1,105]:

$$B_{n_b \ell_b}^{(c)} = \frac{(2/n_b)^{n_b Z_b}}{n_b [Z_b \Gamma(n_b Z_b + \ell_b + 1) \Gamma(n_b Z_b - \ell_b)]^{1/2}} \quad (2.36)$$

( $\Gamma(x)$  – гамма-функція Ейлера).

Аналогічно можна обчислити також і асимптотичний нормувальний коефіцієнт  $A_0$  хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r})$  у формулі (2.29).

### 2.3 Одноелектронні хвильові функції полярної молекули та дипольно-зв'язаного аніона у міжцентровій області

Поширимо розроблений у підрозділі 2.2 метод на дослідження асимптотичних властивостей квазімолекулярної системи  $(A_p B)^{(Z_a + Z_b - 1)+}$ , що складається з полярної молекули  $A_p^{(Z_a - 1)+}$  та атомного іона або полярного катіона  $B^{Z_b+}$  (для нейтральної полярної молекули  $Z_a = 1$ ).

Для полярних молекул, на відміну від неполярних, необхідно враховувати вплив дипольного моменту кістяка на асимптотику хвильової функції

тунелюючого електрона вже у головному порядку відповідного асимптотичного розкладу. Дійсно, потенціал обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  визначається областю конфігураційного простору  $\Omega_{a2} = \{r_a, r_b : 1a.o. \ll r_a \sim r_b \sim R/2\}$ , де відхилення поля полярного катіона  $A_p^{Z_a+}$  від сферично-симетричного кулонівського виду пов'язане, в основному, з повільно згасаючими мультипольними моментами молекулярного кістяка  $A_p^{Z_a+}$ . У полярних молекулах найбільш повільно на великих відстанях згасає дипольний момент, тому саме він визначає спотворення кулонівських рівнів. Таким чином, наявність власного дипольного моменту в полярних молекулах корінним чином відрізняють їх від неполярних молекул, які власного дипольного моменту не мають. Тому процедура знаходження асимптотик хвильових функцій, розроблена в підрозділі 2.2 для двоатомних гомоядерних молекул, у випадку полярних молекул вимагає суттєвої модифікації.

Завданням цього підрозділу є обчислення в рамках квазікласичного наближення асимптотики одноелектронної хвильової функції квазімолекулярної системи  $(A_p B)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ , що містить полярну молекулу  $A_p^{(Z_a-1)+}$ , у міжцентровій області  $\Omega_{a2}$ , при  $r_a \sim r_b \sim R/2$ . Ключовим моментом при цьому є вибір моделі для описання полярної молекули  $A_p^{(Z_a-1)+}$ . Як уже згадувалося у попередньому підрозділі, використання *ab-initio* методів до описання елементарних іон-молекулярних процесів з перерозподілом стикаються із суттєвими труднощами. Не є винятком і досліджувані нижче процеси за участю полярних молекул. Тому, не дивлячись на високу точність багатоелектронних варіаційних обчислень, у теоретичних дослідженнях полярних молекул до цих пір широко використовують прості одноелектронні локальні модельні потенціали, які довели свою ефективність як для описання рідбергових станів полярних молекул [107], так і для дослідження елементарних процесів за їх участю, зокрема, резонансної перезарядки полярної молекули на власному катіоні [97].

Для розв'язання окреслених в дисертаційній роботі задач полярну молекулу зручно розглядати у так званому кулоно-дипольному наближенні для потенціалу взаємодії. У кулоно-дипольному наближенні аксіально-симетричне поле молекулярного іону  $A_p^{Z_a+}$  будемо моделювати ефективним потенціалом  $V_a(\vec{r}_a)$ , що включає взаємодію з кулонівським полем та точковим диполем  $\vec{d}_a$  залишкового молекулярного іону  $A_p^{Z_a+}$  [107] (див. рис. 2.1):

$$V_a(\vec{r}_a) = -\frac{Z_a}{r_a} - \frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3}. \quad (2.37)$$

У цьому підрозділі під позначенням  $A_p^{(Z_a-1)}$  на рис. 2.1 розуміємо катіон полярної молекули  $A_p^{Z_a+}$ , а під  $\vec{d}_{1a}$  – його дипольний момент  $\vec{d}_a$ .

Із особливостей кулоно-дипольного потенціалу (2.37) найважливішою для нас є специфічний закон спадання його дипольної частини  $-d_a \cos \beta / r_a^2$  із відстанню ( $\sim r^{-2}$ , як і для відцентрового потенціалу). Ця властивість кулоно-дипольного потенціалу суттєво спрощує вид радіального рівняння Шредінгера для електронного руху у полі ефективного потенціалу (2.37), зводячи його розв'язки до відомих водневоподібних розв'язків. У той же час, ускладнюючим фактором при розв'язанні задач з потенціалом (2.37) є складна кутова залежність дипольного потенціалу, яка, проте, не привносить нових параметрів у задачу.

Перейдемо до одержання асимптотики одноелектронної хвильової функції  $\Psi_a$  квазімолекули  $(A_p B)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  у підбар'єрній області ( $r_a \sim R/2$ ). Розв'язання цієї задачі розпочнемо із знаходження асимптотики незбуреної хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  полярної молекули  $A_p^{(Z_a-1)+}$  в області  $\Omega_{a1} = \{r_a, r_b : 1 \sim r_a \ll r_b \approx R\}$ .

Незбурена хвильова функція  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  полярної молекули у кулоно-дипольному потенціалі (2.37) задовольняє рівняння Шредінгера (у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ):

$$\frac{1}{r_a^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r_a} \left( r_a^2 \frac{\partial}{\partial r_a} \right) + \frac{1}{\sin \tilde{\theta}_a} \frac{\partial}{\partial \tilde{\theta}_a} \left( \sin \tilde{\theta}_a \frac{\partial}{\partial \tilde{\theta}_a} \right) + \frac{1}{\sin^2 \tilde{\theta}_a} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\phi}_a^2} + 2d_a \cos \tilde{\theta}_a \right] \Psi_a^{(0)}(\tilde{r}_a) + 2 \left( E_a^{(0)} + \frac{Z_a}{r_a} \right) \Psi_a^{(0)}(\tilde{r}_a) = 0, \quad (2.38)$$

розв'язок  $\Psi_a^{(0)}$  якого у одночастинковому наближенні можна зобразити у виді [107]:

$$\Psi_a^{(0)}(\tilde{r}_a) = R_{n_a L m_a}^{(0)}(r_a) Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a). \quad (2.39)$$

Тут  $m_a$  – проекція моменту тунелюючого електрона на напрям дипольного моменту  $\vec{d}_a$ ,  $\tilde{\theta}_a$  – полярний кут вектора  $\tilde{r}_a$  у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ . Для полярних молекул типу симетричної дзиги, у яких дипольний момент напрямлений вздовж осі симетрії, значення  $m_a = 0$  відповідає  $\Sigma$ -стану,  $m_a = 1$  –  $\Pi$ -стану, тощо.

Запроваджені в (2.39) дипольно-сферичні функції  $Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  задовольняють рівняння [107]:

$$-\frac{1}{\sin \tilde{\theta}_a} \frac{\partial}{\partial \tilde{\theta}_a} \left( \sin \tilde{\theta}_a \frac{\partial Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)}{\partial \tilde{\theta}_a} \right) - \frac{1}{\sin^2 \tilde{\theta}_a} \frac{\partial^2 Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)}{\partial \tilde{\phi}_a^2} - 2d_a \cos \tilde{\theta}_a Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a) = \eta_{L m_a} Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a). \quad (2.40)$$

Функції  $Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a) \in 2\pi$ -періодичними за азимутальним кутом та регулярними при  $\tilde{\theta}_a = 0, \pi$ . При  $d_a = 0$  функції  $Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  зводяться до звичайних сферичних функцій  $Y_{\ell_a m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ , причому  $\eta_{L m_a} \xrightarrow{d \rightarrow 0} L(L+1)$ ,  $L = \ell_a \geq |m_a|$ , де  $m_a$  – проекція орбітального моменту  $\ell_a$ .

Використовуючи дипольно-сферичні функції  $Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ , відокремимо змінні у рівнянні (2.38) і запишемо рівняння для радіальних функцій  $R_{n_a L m_a}^{(0)}(r_a) \equiv R^{(0)}(r_a)$ :

$$\frac{1}{r_a^2} \frac{d}{dr_a} \left( r_a^2 \frac{dR^{(0)}(r_a)}{dr_a} \right) + 2 \left( E_a + \frac{Z_a}{r_a} - \frac{\eta_{Lm_a}}{2r_a^2} \right) R^{(0)}(r_a) = 0. \quad (2.41)$$

Як видно із (2.41), власні значення  $\eta_{Lm_a}$  визначають модифіковану відцентрову енергію, яка тепер включає в себе і взаємодію з точковим диполем. Власні значення  $\eta_{Lm_a}$  зручно виразити через нецілий ефективний орбітальний момент  $\lambda_{Lm_a}$ :

$$\eta_{Lm_a} = \lambda_{Lm_a} (\lambda_{Lm_a} + 1). \quad (2.42)$$

Рівняння (2.41) формально не відрізняється від рівняння для відповідної кулонівської задачі, коли  $d_a = 0$ , тому нормовану радіальну власну функцію  $R^{(0)}(r_a)$  можна записати у виді:

$$R^{(0)}(r_a) = \left( \frac{2}{n_a} \right)^{\lambda_{Lm_a} + 2} \frac{1}{2Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2\lambda_{Lm_a} + 2)} \left[ \frac{\Gamma(n_a Z_a + \lambda_{Lm_a} + 1)}{(n_a Z_a - \lambda_{Lm_a} - 1)!} \right]^{1/2} \times \\ \times r_a^{\lambda_{Lm_a}} e^{-r_a/n_a} {}_1F_1 \left( -p, 2\lambda_{Lm_a} + 2; \frac{2r_a}{n_a} \right), \quad (2.43)$$

де  ${}_1F_1(\dots)$  - вироджена гіпергеометрична функція;  $p = n_a Z_a - \lambda_{Lm_a} - 1$  - ціле додатне число або нуль. Оскільки основному стану молекули відповідає безвузлова хвильова функція, то  $p = 0$  і (2.43) набуде вигляду:

$$R^{(0)}(r_a) = \left( \frac{2}{n_a} \right)^{n_a Z_a + 1} \frac{r_a^{n_a Z_a - 1} e^{-r_a/n_a}}{2Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)}. \quad (2.44)$$

Для подальшого розгляду необхідно з'ясувати деякі властивості дипольно-сферичних функцій  $Z_{lm}(\theta, \phi)$ . Зазначимо, що функції  $Z_{lm}(\theta, \phi)$  вивчалися раніше у роботах [108], [109] при дослідженні ефекту Штарка на лінійному ротаторі, а також у праці [110] в задачі про гальмівне випромінювання при розсіянні електрона на полярній молекулі. У останній роботі для власних значень  $\eta_{lm}$  приведено представлення у вигляді ланцюгових дробів. У праці [107] функції  $Z_{lm}(\theta, \phi)$  були застосовані для описання рідбергівських станів в полярних молекулах, а в [97] - при дослідженні перезарядки полярної моле-

кули на власному катіоні. Посилання на більш ранні праці, в яких зустрічаються дипольно-сферичні функції, містяться в роботі [110].

Розкладаючи дипольно-сферичні функції  $Z_{Lm_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  за повною ортонормованою системою сферичних функцій  $Y_{\ell m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ :

$$Z_{Lm_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a) = \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) Y_{\ell m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a) \quad (2.45)$$

та підставляючи (2.45) у рівняння (2.40), знайдемо рекурентні співвідношення для коефіцієнтів  $a_{L\ell}^{m_a}(d_a)$ :

$$2d_a \left( \frac{\ell^2 - m_a^2}{4\ell^2 - 1} \right)^{1/2} a_{L\ell-1}^{m_a} + [\ell(\ell+1) - \eta_{Lm_a}] a_{L\ell}^{m_a} + 2d_a \left[ \frac{(\ell+1)^2 - m_a^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)} \right]^{1/2} a_{L\ell+1}^{m_a} = 0. \quad (2.46)$$

Нетривіальні розв'язки системи (2.46) існують тоді і тільки тоді, коли її визначник дорівнює нулю. Із цієї умови неважко одержати чисельні значення  $\eta_{Lm_a}$  (див., наприклад, роботи [107-109]).

Індекс  $L$  у позначенні чисел  $\eta_{Lm_a}$  означає, строго кажучи, їх номер у порядку зростання. Така класифікація є зручною, бо значення  $\eta_{Lm_a} = \lambda_{Lm_a}(\lambda_{Lm_a} + 1)$  досить швидко збігаються до асимптотичних значень  $L(L+1)$ .

Зазначимо, що для станів з  $m_a = 0$  ( $\Sigma$ -стани) значення  $\eta_{Lm_a}$  від'ємні. Такі значення призводять до того, що модифікована відцентрова енергія в рівнянні (2.41) відповідає додатковому, у порівнянні з кулонівським, притягання електрона до молекулярного залишку.

Нагадаємо деякі властивості дипольно-сферичних функцій, які будуть корисними у подальших наших дослідженнях (детальніше див. працю [107]). У силу симетричності матриці системи лінійних рівнянь (2.46), коефіцієнти  $a_{l'l}^m$  дійсні, тому їх значення однозначно задаються граничним переходом:

$$\lim_{d \rightarrow 0} a_{l'l}^m(d) = \delta_{l'l}. \quad (2.47)$$

Позаяк диференціальний оператор в (2.40) самоспряжений, функції  $Z_{lm}(\theta, \phi)$  взаємно ортогональні. Із цієї умови, а також із умови повноти випливає, що

$$\sum_l a_{l_1 l}^m a_{l_2 l}^m = \sum_l a_{l l_1}^m a_{l l_2}^m = \delta_{l_1 l_2}. \quad (2.48)$$

Помінявши в рекурентній формулі (2.46) знак при дипольному моменті та використовуючи (2.47), знайдемо

$$a_{l'l}^m(-d) = (-1)^{l+l'} a_{l'l}^m(d). \quad (2.49)$$

Звідси одержимо перетворення дипольно-сферичних функцій при просторовій інверсії:

$$Z_{lm}(d; -\vec{r}) = (-1)^l Z_{lm}(-d; \vec{r}). \quad (2.50)$$

Повернемось до асимптотики хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$ . Використовуючи вирази (2.44) і (2.45), для асимптотики повної хвильової функції (2.39) одержимо:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)_{1a.o. < r_a \ll R} = \frac{(2/n_a)^{n_a Z_a + 1}}{2Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} r_a^{n_a Z_a - 1} e^{-r_a/n_a} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) Y_{\ell m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a). \quad (2.51)$$

Здійснивши у (2.51) перехід від координатної системи  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  (див. підрозділ 2.2), остаточно одержимо такий вираз для асимптотики незбуреної хвильової функції полярної молекули у моделі точкового диполя:

$$\begin{aligned} \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)_{1a.o. < r_a \ll R} &= \frac{(2/n_a)^{n_a Z_a + 1}}{2Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} r_a^{n_a Z_a - 1} e^{-r_a/n_a} \times \\ &\times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) D_{km_a}^{\ell}(0, \beta, 0) Y_{\ell k}(\theta_a, \phi_a). \end{aligned} \quad (2.52)$$

У наших обчисленнях ми нехтуємо всіма степенями вільності відносного руху ядер у молекулярному іоні  $A_p^{Z_a+}$ , тобто вважаємо  $A_p^{Z_a+}$  жорсткою системою з фіксованою ядерною конфігурацією.

Перейдемо до визначення асимптотики хвильової функції квазімолекули  $(A_p B)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  у підбар'єрній області ( $r_a \sim R/2$ ). Розглянемо рівняння Шредінгера, що описує рух електрона в аксіально-симетричному потенціалі  $V_a(r_a)$  та сферично-симетричному потенціалі  $V_b(r_b)$  відповідно молекулярного  $A_p^{Z_a+}$  та атомного  $B^{Z_b+}$  іонів:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_a(r_a) + V_b(r_b) - E_a\right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0. \quad (2.53)$$

У кулоно-дипольному наближенні потенціал  $V_a(r_a)$  має вид (2.37), а ефективний потенціал  $V_b(r_b)$  має таку асимптотичну поведінку:

$$V_b(\vec{r}_b) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{Z_b}{r_b}. \quad (2.54)$$

Знайдемо асимптотичний розв'язок  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  рівняння (2.53) у підбар'єрній області ( $r_a \sim R/2$ ), використовуючи метод, розроблений у підрозділі 2.2. Використовуючи в рівнянні (2.53) у вказаній області конфігураційного простору кулонівські асимптотики (2.2), (2.54) потенціалів  $V_a$  і  $V_b$ , запишемо рівняння (2.53) у вигляді (2.4). Рівняння (2.4) розв'язуємо з граничною умовою (2.5), де незбурена хвильова функція  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  полярної молекули  $A_p^{(Z_a-1)+}$  має вид (2.52).

Розв'язок рівняння (2.4) із вказаною граничною умовою у міжцентровій області ( $z \sim R/2$ ) знаходимо за допомогою методу, докладно описаного у підрозділі 2.2. Запишемо лише остаточний результат для асимптотики одноелектронної хвильової функції полярної молекули у міжцентровій області у квазікласичному наближенні (тобто, квазікласичний розв'язок рівняння Шредінгера (2.4)):

$$\begin{aligned} \Psi_a(\vec{r}_a)_{r_a \sim R/2} &= \frac{Q_a(z)}{z} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \times \\ &\times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) D_{km_a}^{\ell}(0, \beta, 0) Y_{\ell k}(\theta_a, \phi_a), \end{aligned} \quad (2.55)$$

де

$$Q_a(z) = \frac{1}{n_a^{3/2} Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} \left( \frac{n_a Z_a}{e} \right)^{n_a Z_a} \frac{1}{p^{1/2}(z)} \exp \left( - \int_{z_1}^z p(z') dz' \right). \quad (2.56)$$

Тут  $p(z)$  – квазіімпульс електрона вздовж осі  $\vec{R}$ , який визначається формулою (2.20), а точки повороту на між'ядерній осі  $z_{1,2}$  задаються співвідношенням (2.24).

Розглянемо тепер отримані вирази (2.55) і (2.56) для  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  у границі об'єднаних атомів полярної молекули. У цьому випадку  $d_a = 0$ ,  $D_{km_a}^{\ell}(0,0,0) = \delta_{km_a}$ , а також  $\{r, \tilde{\theta}, \tilde{\phi}\} \equiv \{r, \theta, \phi\}$ . Тому вирази (2.55) і (2.56) приводять у границі об'єднаних атомів до знайденої у підрозділі 2.2 асимптотики одноелектронної двоцентрової хвильової функції системи "атом + багатозарядний іон" (2.28), який співпадає з аналогічним результатом роботи [81] для випадку іон-атомних взаємодій.

Використовуючи (2.55), неважко одержати вираз для асимптотики одноелектронної хвильової функції  $\Psi_b(\vec{r}_b)$  багатозарядного іона у міжцентровій області. Для цього достатньо у виразах (2.27) та (2.28) виконати такі заміни:  $Z_a \rightarrow Z_b$ ,  $A_0 \rightarrow B_0$ ,  $n_a \rightarrow n_b$ ,  $\ell_a \rightarrow \ell_b$ ,  $m_a \rightarrow m_b$ ,  $z_1 \rightarrow z_2$ ,  $z \rightarrow z' = R - z$ ,  $\theta_a \rightarrow \pi - \theta_b$ ,  $\phi_a \rightarrow \phi_b$ . У результаті прийдемо до знайдених вище виразів (2.30), (2.31).

Описаний вище метод можна застосувати і до вивчення квазімолекулярної системи, до складу якої входить дипольно-зв'язаний аніон (ДЗА), тобто від'ємний молекулярний іон, у якому надлишковий електрон зв'язаний з нейтральною полярною молекулою завдяки її дипольному моменту [111,112]. На можливість утворення зв'язаних станів електрона у полі точкового диполя з моментом  $d > 1,625 D$  ( $1 D \approx 0,393 a.o.$ ) першими вказали Фермі і Теллер у роботі [113]. Згодом, у результаті врахування різноманітних молекулярних ефектів (протяжності диполя, наявності короткодіяного відштовхувального потенціалу молекулярного залишку ДЗА та інших) критичне значення дипо-

льного моменту, необхідне для утворення ДЗА, було уточнене. На сьогодні встановлено [111,114], що нейтральні полярні молекули з дипольним моментом  $d > 2,5 D$  можуть утворювати дипольно-зв'язані від'ємні іони, в яких зовнішній слабо зв'язаний електрон утримується на дифузній орбіталі великої протяжності (десятки ангстрем) з малою енергією зв'язку (десятки меВ). Квантова теорія ДЗА була розвинена у праці [115]. У небагаточисленних роботах теоретично досліджувалися елементарні процеси за участю ДЗА, зокрема, перезарядка полярної молекули на власному ДЗА [98,116], а також фотовідбив електронів від ДЗА [115].

Нижче у цьому підрозділі під позначенням  $A_p^{(Z_a-1)+}$  на рис. 2.1 розуміємо нейтральну полярну молекулу  $A_p$ . У прийнятому нами одноелектронному наближенні вважаємо, що “активний” електрон рухається в полі з аксіально-симетричним потенціалом  $V_a(\vec{r}_a)$  полярної молекули  $A$  та полі зі сферично симетричним потенціалом  $V_b(r_b)$  іона  $B^{Z_b+}$ . Потенціал  $V_a(\vec{r}_a)$  у рамках моделі точкового диполя дається виразом

$$V_a(\vec{r}_a) = -\frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3}, \quad (2.57)$$

де  $\vec{d}_a$  – дипольний момент нейтральної полярної молекули  $A_p$ . Потенціал  $V_b(r_b)$  має асимптотику виду (2.2).

Запишемо рівняння Шредінгера, що описує рух “активного” електрона ДЗА у підбар'єрній області ( $r_a \sim R/2$ ):

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3} + \frac{Z_b}{r_b} + E_a \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0. \quad (2.58)$$

Рівняння (2.58) розв'язуємо з граничною умовою виду (2.5), де незбурена хвильова функція ДЗА  $\Psi_a^{(0)}$  тепер задовольняє рівняння

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3} + E_a^{(0)} \right) \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) = 0. \quad (2.59)$$

Для знаходження асимптотичного розв'язку рівняння (2.59) використаємо метод, застосований у раніше у цьому підрозділі. У одночастинковому наближенні функцію  $\Psi_a^{(0)}$  у координатній системі  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  можна записати у вигляді (2.39) із кутовими функціями  $Z_{Lm_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ , що задовольняють рівняння (2.40). Відокремивши змінні в (2.59), одержимо рівняння для радіальної функції  $R^{(0)}(r_a)$ :

$$\frac{1}{r_a^2} \frac{d}{dr_a} \left( r_a^2 \frac{dR^{(0)}}{dr_a} \right) + 2 \left( E_a - \frac{\eta L m_a}{2 r_a^2} \right) R^{(0)} = 0, \quad (2.60)$$

затухаючий на нескінченності розв'язок якого можна записати у вигляді ( $\eta \equiv \eta_{Lm_a}$ ):

$$R_{n_a \eta}^{(0)}(r_a) = \frac{N_{n_a \eta}}{\sqrt{r_a}} K_{\sigma}(r_a / n_a). \quad (2.61)$$

Тут  $K_{\sigma}(r_a / n_a)$  – функція Макдональда, а величини  $n_a$  та  $\sigma$  визначаються співвідношеннями:  $n_a = \left( 2 |E_a^{(0)}| \right)^{-1/2}$ ,  $\sigma = \sqrt{\eta + 1/4}$ .

Як зазначалося вище, ми припускаємо, що надлишковий електрон зв'язаний з нейтральною полярною молекулою тільки завдяки її дипольному моменту. Аналіз руху [79] електрона у потенціалі виду (2.57) вказує на те, що дипольно-зв'язані стани можливі лише при  $\eta < -1/4$ , коли  $\sigma$  є уявною. Це відповідає вказаній вище умові  $d > 1,625 D$ , необхідної для утворення зв'язаних станів електрона в полі точкового диполя.

Перш ніж обчислити нормувальний коефіцієнт  $N_{n_a \eta}$ , зауважимо таке. Якщо розглядаються зв'язані стани, обумовленні лише дипольним моментом кістяка полярної молекули (тобто за відсутності кулонівської взаємодії), то рівняння (2.60) можна вважати справедливим не лише при  $r \gg 1 a.o.$ , а у всьому просторі  $r > 0$ . Тому зникаюче малою областю кістяка ДЗА у порівнянні з характерним розміром орбіти зовнішнього електрона можемо знехтувати. Поклавши  $\sigma = i s$  і обчисливши коефіцієнт нормування  $N_{n_a \eta}$  радіальної хвильової функції (2.61), одержимо:

$$N_{n_a \eta} = \frac{1}{n_a} \left( \frac{2sh(\pi s)}{\pi s} \right)^{1/2}, \quad (2.62)$$

$$s = \sqrt{|\eta| - 1/4}, \quad \eta < -1/4.$$

Використовуючи (2.62), запишемо асимптотику незбуреної радіальної хвильової функції (2.61) за змінною  $r_a \gg 1$  у вигляді:

$$R_{n_a \eta}^{(0)}(r_a) \approx \left( \frac{sh(\pi s)}{n_a} \right)^{1/2} \frac{e^{-r_a/n_a}}{r_a}. \quad (2.63)$$

Розклавши дипольно-сферичні функції  $Z_{L m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  за повною ортонормованою системою сферичних функцій  $Y_{\ell m_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  згідно (2.45), зобразимо асимптотику повної хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$  у системі координат  $\{x, y, z\}$  у виді:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \approx \sqrt{\frac{sh(\pi s)}{n_a}} \frac{e^{-r_a/n_a}}{r_a} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) D_{k m_a}^{\ell}(0, \beta, 0) Y_{\ell k}(\theta_a, \phi_a). \quad (2.64)$$

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^{m_a}(d_a)$ , як і раніше, задовольняють рекурентні співвідношення виду (2.46).

Використовуючи метод, описаний у підрозділі 2.2, одержимо квазікласичний розв'язок рівняння (2.58) із граничною умовою (2.5), (2.64) у міжцентровій області ( $z \sim R/2$ ) (тобто асимптотики хвильової функції квазімолекули  $A^- + B^{Z_b^+}$ ):

$$\begin{aligned} \Psi_a(\vec{r}_a) \Big|_{r_a \sim R/2} &= \frac{sh^{1/2}(\pi s)}{n_a p^{1/2}(z) z} \exp\left(-\int_{z_1}^z p(z') dz'\right) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \times \\ &\times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_a}(d) D_{k m_a}^{\ell}(0, \beta, 0) Y_{\ell k}(\theta_a, \phi_a), \end{aligned} \quad (2.65)$$

де  $p^2(z) = 2(|E_a| - Z_b/(R-z))$ , а  $z_1, z_2$  - точки повороту на між'ядерній осі:  
 $z_1 = 0, z_2 = R - Z_b/|E|$ .

## 2.4 Одноелектронна хвильова функція полярної молекули у околі полярного катіона

Одержані у попередніх підрозділах вирази для асимптотик одноелектронних квазімолекулярних хвильових функцій у міжцентровій області (формули (2.26), (2.55) та (2.65)) застосовні для обчислення матричних елементів одноелектронної обмінної взаємодії при повільних зіткненнях відповідних атомних частинок. Що ж стосується процесів двоелектронного захоплення, то вони, як зазначалося у підрозділі 1.2, визначаються областями конфігураційного простору двоелектронних координат, що відповідають розведеним по різним центрам “активним” електронам, де справедливе наближення незаяємодіючих електронів в якості нульового [15,86]. Таким чином, виникає задача знаходження асимптотики одноелектронної хвильової функції полярної молекули у околі налітаючого атомного, чи молекулярного іона, де вона сильно спотворена полем цього іона. З огляду на досліджувані в дисертаційній роботі двоелектронні процеси, нижче зручніше буде позначати полярну молекулу через  $A_p^{(Z_a-2)+}$ , прийнявши, що для нейтральної молекули  $Z_a = 2$ . Власні дипольні моменти молекулярних катіонів  $A_p^{(Z_a-1)+}$  і  $B_p^{Z_b+}$  позначимо відповідно через  $\vec{d}_{1a}$  та  $\vec{d}_{2b}$ . Такі позначення для молекулярних остовів та дипольних моментів прийняті на рис. 2.1 і є зручними з огляду на їх використання у задачах двоелектронного обміну (розділ 4). Додатково до вже вказаних координатних систем  $\{x, y, z\}$  і  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ , уведемо також систему координат  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  з початком  $O'$  у центрі мас іона  $B_p^{Z_b+}$  так, щоб вісь  $\bar{z}$  була направлена вздовж вектора  $\vec{d}_{2b}$  (див. рис. 2.1). Оскільки тепер взаємні орієнтації координатних систем  $\{x, y, z\}$ ,  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  і  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  є довільними, то перехід від  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  задамо трьома кутами Ейлера  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ , а перехід від  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  – кутами Ейлера  $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ . Всі необхідні позначення приведені на рис. 2.1.

Приступимо до знаходження асимптотики хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі молекулярного іона, де взаємодія тунелюючого електрона із чужим центром  $B_p^{Z_b+}$  є великою, а зі своїм –  $A_p^{(Z_a-1)+}$  – малим збуренням. Другий нижній індекс “ $b$ ” у функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  означає, що розглядаємо її значення в околі центру  $B_p^{Z_b+}$  (при  $r_a \sim R$ ,  $r_b \sim 1$ ). Хвильова функція  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  задовольняє наступне рівняння Шредінгера:

$$\left( -\frac{\Delta}{2} + U_a(\vec{r}_a) + V_b(\vec{r}_b) - E_{1a} \right) \Psi_{ab}(\vec{r}_a) = 0, \quad (2.66)$$

де  $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$ ;  $U_a(\vec{r}_a)$  і  $V_b(\vec{r}_b)$  – потенціали взаємодії електрона з молекулярними іонами  $A_p^{(Z_a-1)+}$  і  $B_p^{Z_b+}$ .

У рамках моделі кулоно-дипольного потенціалу  $U_a(\vec{r}_a)$  і  $V_b(\vec{r}_b)$  є ефективними аксіально-симетричними потенціалами, що включають взаємодію з кулонівським полем відповідних молекулярних залишків та дипольними моментами  $\vec{d}_{1a}$  і  $\vec{d}_{2b}$  молекулярних іонів  $A_p^{(Z_a-1)+}$  і  $B_p^{Z_b+}$ :

$$U_a(\vec{r}_a) = -\frac{Z_a - 1}{r_a} - \frac{\vec{d}_{1a} \vec{r}_a}{r_a^3}, \quad (2.67)$$

$$V_b(\vec{r}_b) = -\frac{Z_b}{r_b} - \frac{\vec{d}_{2b} \vec{r}_b}{r_b^3}. \quad (2.68)$$

Електронна енергія  $E_{1a}$  квазімолекулярної системи  $A_p^{(Z_a-2)+} + B_p^{Z_b+}$  при  $R \rightarrow \infty$  збігається до енергії зв'язку  $E_{1a}^{(0)}$  незбуреної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$ :

$$E_{1a} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} E_{1a}^{(0)} = -1/2n_{1a}^2. \quad (2.69)$$

Розв'язок двоцентрового рівняння Шредінгера (2.66) з потенціалами (2.67), (2.68) при  $r_a \sim 1 a.o.$  повинен переходити у асимптотику хвильової функції незбуреної полярної молекули  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$ , яка у кулоно-дипольному потенціалі (2.67) має вигляд (у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ) (див. (2.39), (2.44)):

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_a) \xrightarrow{1a.o. < r_a \ll R} \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) = \frac{(2/n_{1a})^{n_{1a}(Z_a-1)+1}}{2(Z_a-1)^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1))} r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1} e^{-r_a/n_{1a}} Z_{Lm_{1a}}^{(1)}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a). \quad (2.70)$$

Дипольно-сферичні функції  $Z_{Lm_{1a}}^{(1)}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ , що визначають кутову залежність функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  в (2.70), задовольняють рівняння (2.40). Розкладаючи дипольно-сферичні функції  $Z_{Lm_{1a}}^{(1)}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  за повною ортонормованою системою сферичних функцій  $Y_{\ell m_{1a}}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  (див. формулу (2.45)), зобразимо асимптотику хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  у виді (у системі координат  $\{x, y, z\}$ ) (див. (2.52)):

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \xrightarrow{1a.o. < r_a \ll R} = \frac{(2/n_{1a})^{n_{1a}(Z_a-1)+1} r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1}}{2(Z_a-1)^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1))} e^{-r_a/n_{1a}} \times \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) D_{km_{1a}}^{\ell}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) Y_{\ell k}(\theta_a, \phi_a). \quad (2.71)$$

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a})$  розкладу в (2.71), як і раніше, є розв'язками системи рекурентних співвідношень (2.46).

У міжцентровій області електронних координат ( $r_a \approx r_b \approx R/2$ ), де потенціали  $U_a(r_a)$  і  $V_b(r_b)$  можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, розв'язок рівняння (2.70) був одержаний у підрозділі 2.3 (формули (2.55), (2.56)). Результат при  $\theta_a \approx 0$  (тобто близько до осі  $\vec{R}$ ) має вид:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \xrightarrow{r_a \sim R/2} = \frac{1}{n_{1a} \pi^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)} \left( \frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a-1)} \frac{1}{z_a |p_a(z_a)|^{1/2}} \times \exp\left(-\int_{z_{1a}}^{z_a} |p_a(z)| dz\right) \exp\left(-\frac{\rho^2 p_a(z_a)}{2z_a}\right) \times \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) D_{km_{1a}}^{\ell}(0, \beta, 0) \frac{1}{2^{|k|} |k|!} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{2(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \left( \frac{\rho}{z_a} \right)^{|k|} e^{ik\phi_a}. \quad (2.72)$$

Тут  $z_a$  – компонента вектора  $\vec{r}_a$  уздовж  $\vec{R}$ , а  $\rho$  – відстань від осі  $\vec{R}$ . У формулі (2.76)  $p_a(z)$  – квазіімпульс при русі електрона вздовж осі  $\vec{R}$

$$p_a^2(z_a) = 2 \left( -|E_{1a}| + \frac{Z_a - 1}{z_a} + \frac{Z_b}{R - z_a} \right), \quad (2.73)$$

а точки повороту  $z_{1a}, z_{2a}$  на між'ядерній осі визначаються співвідношенням  $p_a(z_{1a}) = p_a(z_{2a}) = 0$ :

$$z_{1,2} = \frac{1}{2|E_a|} \left\{ (R|E_a| - Z_b + Z_a - 1) \pm \sqrt{(R|E_a| - Z_b + Z_a - 1)^2 - 4(Z_a - 1)R|E_a|} \right\}. \quad (2.74)$$

При  $r_a \sim 1a.o.$  розв'язок (2.72) переходить у асимптотику незбуреної хвильової функції полярної молекули (2.71).

Для відшукування хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  у околі полярного катіона  $B_p^{Z_b+}$ , тобто в області електронних координат  $\Omega_{a3} = \{r_a, r_b : 1a.o. \sim r_b \ll r_a \approx R\}$ , перейдемо від диференціального рівняння (2.70) до еквівалентного йому інтегрального рівняння. З цією метою запровадимо одноелектронну чотирицентрову функцію Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$  квазімолекулярної системи  $A_p^{(Z_a-2)+} + B_p^{Z_b+}$ , яка є розв'язком рівняння

$$\left( -\frac{\Delta}{2} + U_a(|\vec{R} - \vec{r}_b|) + V_b(\vec{r}_b) - E_{1a} \right) G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) = \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b'). \quad (2.75)$$

Щоб одержати інтегральне рівняння на функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$ , помножимо зліва рівняння (2.75) на  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$ , а рівняння (2.66) – на  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$  і проінтегруємо по напівпростору, що містить центр  $B_p^{Z_b+}$ . Віднімаючи потім одне рівняння від іншого і перетворюючи за теоремою Гауса об'ємний інтеграл у інтеграл поверхневий, прийдемо до такого інтегрального рівняння на функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) = -\frac{1}{2} \int_{\Sigma} [\Psi_{ab}(\vec{r}_b') \vec{\nabla} G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) - G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) \vec{\nabla} \Psi_{ab}(\vec{r}_b')] d\vec{\Sigma}. \quad (2.76)$$

Тут  $d\vec{\Sigma} = \vec{n}_{\Sigma} d\Sigma$ , а  $\vec{n}_{\Sigma}$  – одиничний вектор нормалі до поверхні  $\Sigma$ . У якості поверхні  $\Sigma$  можна вибрати площину, перпендикулярну до вектора  $\vec{R}$ , яка ро-

зташована у асимптотичній міжцентровій області  $r_b \sim R/2$ . Якщо поверхня  $\Sigma$  розташована у області між центрами  $A_p^{(Z_a-1)^+}$  і  $B_p^{Z_b^+}$  далеко від кожного з них, то результат інтегрування в (2.76), як показано у [15], не залежить від конкретного положення  $\Sigma$ . Інтегральне рівняння (2.76) дозволяє обчислити  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  у околі збурюючого центру  $B_p^{Z_b^+}$  за допомогою ітераційної процедури, причому вже перша ітерація (вибір у якості функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b')$  під інтегралом функцію (2.72)) приводить до правильного виразу для головного члена асимптотичного розкладу хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ . Для реалізації такої ітераційної процедури необхідно розглянути деякі асимптотичні властивості функції Гріна.

Оскільки інтегрування в (2.76) здійснюється по напівпростору, що містить аксіально-симетричний центр  $B_p^{Z_b^+}$ , то саме він визначає основну куту-ву залежність  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ . Тому представимо функцію Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$  та дельта-функцію  $\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b')$  у вигляді розкладів за повною ортонормованою системою дипольно-сферичних функцій  $Z_{\ell m}^{(2)}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b)$  [117]:

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) = -\frac{2}{r_b r_b'} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\ell}^{+\ell} g_{\ell \bar{m}}(r_b, r_b'; E_{1a}) Z_{\ell \bar{m}}^{(2)}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b) Z_{\ell \bar{m}}^{(2)*}(\bar{\theta}_b', \bar{\phi}_b'), \quad (2.77)$$

$$\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b') = \frac{1}{r_b r_b'} \delta(r_b - r_b') \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\ell}^{+\ell} Z_{\ell \bar{m}}^{(2)}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b) Z_{\ell \bar{m}}^{(2)*}(\bar{\theta}_b', \bar{\phi}_b'), \quad (2.78)$$

де  $g_{\ell \bar{m}}(r_b, r_b'; E_{1a})$  – функція Гріна радіального руху. Підставивши розклади (2.77), (2.78) у (2.75), одержимо рівняння на радіальну функцію Гріна (при  $1a.o. \leq r_b \leq R/2$ ,  $|\bar{R} - \bar{r}_b| \gg 1a.o.$ ):

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_b^2} + 2 \left[ E_{1a} + \frac{Z_a - 1}{|\bar{R} - \bar{r}_b|} + \frac{Z_b}{r_b} - \frac{s_{\ell \bar{m}}(s_{\ell \bar{m}} + 1)}{2r_b^2} \right] \right\} g_{\ell \bar{m}}(r_b, r_b'; E_{1a}) = \delta(r_b - r_b'). \quad (2.79)$$

Функцію  $g_{\bar{\ell}m}^-(r_b, r'_b; E_{1a})$  можна записати через два лінійно незалежні розв'язки  $f_{1\bar{\ell}m}(r)$ ,  $f_{2\bar{\ell}m}(r)$  однорідного рівняння

$$\frac{d^2 f_{i\bar{\ell}m}(r_b)}{dr_b^2} + 2 \left[ E_{1a} + \frac{Z_a - 1}{|\bar{R} - \bar{r}_b|} + \frac{Z_b}{r_b} - \frac{s_{\bar{\ell}m}(s_{\bar{\ell}m} + 1)}{2r_b^2} \right] f_{i\bar{\ell}m}(r_b) = 0, \quad i = 1, 2, \quad (2.80)$$

із такою асимптотичною поведінкою:

$$f_{1\bar{\ell}m}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} r^{-n_{1a} Z_b} e^{r/n_{1a}}, \quad f_{2\bar{\ell}m}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} r^{n_{1a} Z_b} e^{-r/n_{1a}}. \quad (2.81)$$

Тоді вказане зображення  $g_{\bar{\ell}m}^-(r_b, r'_b; E_{1a})$  через  $f_{1\bar{\ell}m}(r)$  і  $f_{2\bar{\ell}m}(r)$  має вид [118]:

$$\bar{g}_{\bar{\ell}m}^-(r_b, r'_b; E_{1a}) = W_b^{-1} f_{1\bar{\ell}m}(r_<) f_{2\bar{\ell}m}(r_>), \quad (2.82)$$

де вронськіан  $W_b$  дорівнює:

$$W_b = f_{1\bar{\ell}m} f'_{2\bar{\ell}m} - f_{2\bar{\ell}m} f'_{1\bar{\ell}m} = -2/n_{1a}, \quad r_< = \min(r_b, r'_b), \quad r_> = \max(r_b, r'_b).$$

Як видно із (2.76), асимптотика функції  $\Psi_{ab}$  за змінною  $r_a \gg 1a.o.$  визначається асимптотикою функції Гріна  $G_b(\bar{r}_b, \bar{r}'_b; E_{1a})$  при  $r'_b \sim R \gg 1a.o.$ , у той час як  $r_b \sim 1a.o.$  Отже, у нашому випадку  $r_< = r_b$  і  $r_> = r'_b$ . У вказаній області конфігураційного простору членом  $(Z_a - 1)/|\bar{R} - \bar{r}_b|_{r_b \sim 1a.o.} \ll 1$  в рівнянні (2.80)

можна знехтувати, а в якості  $f_{1\bar{\ell}m}(r_b)$  взяти розв'язок  $f_{1\bar{\ell}m}^{(0)}(r_b)$  рівняння (2.80) без цього потенціалу, тобто розв'язок рівняння

$$\frac{d^2 f_{1\bar{\ell}m}^{(0)}(r_b)}{dr_b^2} + 2 \left( E_{1a} + \frac{Z_b}{r_b} - \frac{s_{\bar{\ell}m}(s_{\bar{\ell}m} + 1)}{2r_b^2} \right) f_{1\bar{\ell}m}^{(0)}(r_b) = 0. \quad (2.83)$$

Знайдемо тепер розв'язок  $f_{2\bar{\ell}m}(r'_b)$  рівняння (2.80) у асимптотичній області при  $r'_b \gg 1a.o.$ , де потенціали  $U_a$ ,  $V_b$  можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, а також знехтувати членом  $\sim r_b'^{-2}$ , який малий при  $r'_b \approx R/2 \gg 1a.o.$  При побудові функції Гріна  $G_b(\bar{r}_b, \bar{r}'_b; E_{1a})$  умову квазікласичності радіального руху використовуємо лише за змінною  $r'_b$  зі збереженням

квантової постановки задачі за іншою змінною  $\vec{r}_b$ . У результаті одержимо наступний розв'язок рівняння (2.80) у квазікласичному наближенні, нормований на асимптотику функції  $f_{2\bar{\ell}\bar{m}}(r'_b)$  (2.81):

$$f_{2\bar{\ell}\bar{m}}(r'_b) = \frac{1}{n_{1a}^{1/2}} \left( \frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \frac{1}{|p(z'_b)|^{1/2}} \exp \left( - \int_{z'_{1b}}^{z'_b} |p(z)| dz \right) \exp \left( - \frac{\rho^2 p(z'_b)}{2z'_b} \right), \quad (2.84)$$

$$p^2(z'_b) = 2 \left( -|E_{1a}| + \frac{Z_a - 1}{R - z'_b} + \frac{Z_b}{z'_b} \right), \quad z'_a + z'_b = R. \quad (2.85)$$

Тут  $z'_b$  – проекція вектора  $\vec{r}'_b$  на вісь  $\vec{R}$ ;  $p(z'_{1b}) = p(z'_{2b}) = 0$ , причому  $z'_{1b,2b} = R - z'_{2a,1a}$ .

Розкладаючи у представленні (2.77) дипольно-сферичні функції  $Z_{\bar{\ell}\bar{m}}^{(2)}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b)$  за сферичними функціями  $Y_{\lambda(\mu)\bar{m}}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b)$  (див. (2.45)), замість (2.77) одержимо

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}'_b; E_{1a}) = - \frac{2}{r_b r'_b} \sum_{\bar{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{+\bar{\ell}} g_{\bar{\ell}\bar{m}}(r_b, r'_b; E_{1a}) \times \\ \times \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) Y_{\lambda\bar{m}}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b) Y_{\mu\bar{m}}^*(\bar{\theta}'_b, \bar{\phi}'_b). \quad (2.86)$$

Коефіцієнти розкладу  $a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b})$  і  $a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b})$  задовольняють рекурентну систему виду (2.46), у якій виконано заміни:  $\vec{d}_{1a} \rightarrow \vec{d}_{2b}$  і  $\eta_{Lm_{1a}} \rightarrow s_{\bar{\ell}\bar{m}}(s_{\bar{\ell}\bar{m}} + 1)$ .

Оскільки асимптотика функції  $\Psi_{ab}$  визначається значенням інтеграла (2.76) у міжцентровій області, де розміщена площа інтегрування  $\bar{\Sigma}$ , здійснимо у сферичній функції  $Y_{\mu\bar{m}}^*(\bar{\theta}'_b, \bar{\phi}'_b)$  в (2.86) перехід від координат  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$ :

$$Y_{\mu\bar{m}}^*(\bar{\theta}'_b, \bar{\phi}'_b) = \sum_{s=-\mu}^{\mu} D_{s\bar{m}}^{\mu}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) Y_{\mu s}^*(\theta'_b, \phi'_b). \quad (2.87)$$

З допомогою формул (2.82), (2.87), із виразу (2.86) одержимо:

$$G_a(\bar{r}_b, \bar{r}'_b; E_{1a}) = \frac{n_{1a}}{r_b r'_b} \sum_{\bar{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{+\bar{\ell}} f_{1\bar{\ell}\bar{m}}(r_<) f_{2\bar{\ell}\bar{m}}(r_>) \times \\ \times \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) Y_{\lambda\bar{m}}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b) \sum_{s=-\mu}^{\mu} D_{s\bar{m}}^{\mu}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) Y_{\mu s}^*(\theta'_b, \phi'_b) \quad (2.88)$$

(зазначимо, що сферична функція  $Y_{\lambda\bar{m}}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b)$  в (2.88), як і раніше, записана у системі координат  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$ ).

Використовуючи функцію  $f_{2\bar{\ell}\bar{m}}(r'_b)$  (2.84), розклад  $Y_{\mu s}^*(\theta'_b, \phi'_b)$  при малих кутах  $\theta'_b \approx 0$

$$Y_{\mu s}^*(\theta'_b, \phi'_b) \Big|_{\theta'_b \approx 0} \approx B_{\mu}^s \left( \frac{\rho}{z'_b} \right)^{|s|} \frac{e^{-is\phi'_b}}{(2\pi)^{1/2}}, \quad (2.89)$$

$$B_{\mu}^s = \frac{(-1)^{\mu}}{2^{|s|} |s|!} \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|s|)!}{2(\mu-|s|)!} \right]^{1/2},$$

а також зв'язок сферичних функцій з приєднаними поліномами Лежандра

$$Y_{\lambda\bar{m}}(\bar{\theta}_b, \bar{\phi}_b) = (-1)^{\lambda+|\bar{m}|} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\bar{m}|)!}{4\pi(\lambda+|\bar{m}|)!} \right]^{1/2} P_{\lambda}^{|\bar{m}|}(\bar{\theta}_b) e^{i\bar{m}\bar{\phi}_b}, \quad (2.90)$$

запишемо остаточний вираз для асимптотики функції Гріна  $G_b(\bar{r}_b, \bar{r}'_b; E_{1a})$  (2.88) за змінною  $r'_b \sim R \gg 1 a.o.$  (при цьому  $r_b \approx 1 a.o.$ ):

$$G_b(\bar{r}_b, \bar{r}'_b; E_{1a}) \Big|_{1a.o. \approx r_b \ll r'_{ba} \sim R} = \frac{n_{1a}}{4\pi z_b z'_b} \left( \frac{n_{1a} Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \exp\left( - \int_{z'_a}^{z_{2a}} |p_b(z)| dz \right) \exp\left( - \frac{\rho^2 \bar{p}(z'_b)}{2z'_b} \right) \times \\ \times \sum_{\bar{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{+\bar{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} (-1)^{\lambda+|\bar{m}|} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\bar{m}|)!}{(\lambda+|\bar{m}|)!} \right]^{1/2} f_{1\bar{\ell}\bar{m}}^{(0)}(r_b) \times \\ \times P_{\lambda}^{|\bar{m}|}(\bar{\theta}_b) e^{i\bar{m}\bar{\phi}_b} \sum_{s=-\mu}^{\mu} D_{s\bar{m}}^{\mu}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \frac{1}{2^{|s|} |s|!} \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|s|)!}{(\mu-|s|)!} \right]^{1/2} \left( \frac{\rho}{z'_b} \right)^{|s|} e^{-is\phi'_b}. \quad (2.91)$$

Підставивши (2.72) і (2.91) у вираз (2.76) та обчисливши одержаний інтеграл за допомогою багатовимірного методу стаціонарної фази, знайдемо асимптотику хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі молекулярного іона  $B_p^{Z_b+}$ :

$$\begin{aligned} \Psi_{ab}(\vec{r}_b) = & D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{n_{1a}^{|k|}}{2^{|k|}|k|!} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) D_{km_{1a}}^{\ell}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ & \times \frac{1}{R^{|k|+1}} \sum_{\bar{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{+\bar{\ell}} \frac{f_{1\bar{\ell}\bar{m}}^{(0)}(r_b)}{r_b} \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} (-1)^{\lambda+\mu+|\bar{m}|} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) D_{k\bar{m}}^{\mu}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \times \\ & \times \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|k|)!}{(\mu-|k|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\bar{m}|)!}{(\lambda+|\bar{m}|)!} \right]^{1/2} P_{\lambda}^{|\bar{m}|}(\bar{\theta}_b) e^{i\bar{m}\bar{\phi}_b}, \quad (2.92) \end{aligned}$$

де позначено

$$D_a(R) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n_{1a}}{2\pi \Gamma(2n_{1a}(Z_a-1)+1)}} \left( \frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \left( \frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a-1)} e^{-I_a(R)}, \quad (2.93)$$

$$I_a(R) = \int_{z_{1a}}^{z_{2a}} |p_a(z)| dz. \quad (2.94)$$

Обчисливши бар'єрний інтеграл  $I_a(R)$  (див. Додаток А), замість (2.94) одержимо:

$$\begin{aligned} I_a(R) = & \frac{1}{n_{1a} [(R-z_{1a})z_{2a}]^{1/2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_{1a} + z_{2a})R - z_{1a}z_{2a} \right] K(k_a) + (R-z_{1a})z_{2a} E(k_a) + \right. \\ & \left. + \left[ R^2 - (z_{1a} + 2z_{2a})R + z_{1a}z_{2a} + z_{2a}^2 \right] \Pi(\nu_a, k_a) \right\}, \quad (2.95) \end{aligned}$$

де  $K(k)$ ,  $E(k)$  і  $\Pi(\nu, k)$  - повні еліптичні інтеграли відповідно першого, другого та третього роду [119], а величини  $\nu_a$ ,  $k_a$  задаються такими співвідношеннями:

$$\nu_a = \frac{z_{2a} - z_{1a}}{R - z_{1a}}, \quad k_a = \left( \frac{\nu_a R}{z_{2a}} \right)^{1/2}. \quad (2.96)$$

Одержані вирази (2.92) – (2.96) визначають у квазікласичному наближенні асимптотику хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі молекулярного іона  $B_p^{Z_b+}$ :

У випадку взаємодії полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з атомним іоном  $B^{Z_b+}$  асимптотики хвильових функцій  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  і  $\Psi_{ba}(\vec{r}_a)$  знайдемо із одержаного загального виразу (2.92). Оскільки для атомного іона  $d_{1b} = d_{2b} = 0$ ,  $D_{\bar{k}\bar{m}}^\mu(0,0,0) = \delta_{\bar{k}\bar{m}}$ , то із (2.92) випливає наступний вираз для асимптотики хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі іона  $B^{Z_b+}$ :

$$\begin{aligned} \Psi_{ab}(\vec{r}_b) = & D_a(R) \sum_{\substack{r_b \approx 1 \\ \ell \geq |m_{1a}|}} (2\ell + 1)^{1/2} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{(-1)^{|k|}}{|k|!} D_{km_{1a}}^\ell(0; \beta; 0) \left[ \frac{(\ell + |k|)!}{(\ell - |k|)!} \right]^{1/2} \times \\ & \times (n_{1a}/2)^{|k|+1/2} R^{-|k|-1} \sum_{\ell' \geq |k|} (2\ell' + 1) \frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_b)}{r_b} P_{\ell'}^{|k|}(\theta_b) e^{ik\phi_b}, \end{aligned} \quad (2.97)$$

де запроваджено позначення:

$$\begin{aligned} D_a(R) = & \frac{-1}{2\pi^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a - 1) + 1)} \left( \frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \left( \frac{n_{1a}(Z_a - 1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a - 1)} \times \\ & \times \exp(-I_a(R)), \end{aligned} \quad (2.98)$$

а бар'єрний інтеграл  $I_a(R)$  та параметри  $\nu_a$ ,  $k_a$  визначаються відповідно співвідношеннями (2.95) та (2.96).

Аналогічно знайдемо асимптотику хвильової функції  $\Psi_{ba}(\vec{r}_a)$  іона  $B^{(Z_b-2)+}$  у околі молекулярного іона  $A_p^{Z_a+}$ :

$$\Psi_{ba}(\vec{r}_a) = D_b(R) \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} (-1)^{\lambda+|\tilde{m}|} a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_{2a}) a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_{2a}) D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0; \beta; 0) \times$$

$$\times \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!} \right]^{1/2} \frac{\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_a)}{r_a} P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}(\tilde{\theta}_a) e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_a}, \quad (2.99)$$

де позначено

$$D_b(R) = \frac{(-1)^{\ell_{1b}} B_1}{2\pi^{1/2} |m_{1b}|!} \left( \frac{n_{1b}}{2} \right)^{|m_{1b}|+1} \left( \frac{n_{1b}^2}{2e} \right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)} Z_a^{n_{1b}Z_a} (Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)} \times$$

$$\times \left[ \frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} R^{-|m_{1b}|-1} \exp(-I_b(R)), \quad (2.100)$$

а бар'єрний інтеграл  $I_b(R)$  дорівнює:

$$I_b(R) = \frac{1}{n_{1b} [(R-z_{1b})z_{2b}]^{1/2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_{1b} + z_{2b})R - z_{1b}z_{2b} \right] K(k_b) + (R-z_{1b})z_{2b} E(k_b) + \right.$$

$$\left. + \left[ R^2 - (z_{1b} + 2z_{2b})R + z_{1b}z_{2b} + z_{2b}^2 \right] \Pi(\nu_b, k_b) \right\}, \quad (2.101)$$

$$\nu_b = \frac{z_{2b} - z_{1b}}{R - z_{1b}}, \quad k_b = \left( \frac{\nu_b R}{z_{2b}} \right)^{1/2}. \quad (2.102)$$

Хвильові функції (2.97) та (2.99) необхідні для обчислення двоелектронного матричного елемента обмінної взаємодії полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  на багатозарядному іоні  $B^{Z_b+}$  (див. розділ 4).

## 2.5 Висновки до розділу 2

У розділі 2 отримано квазікласичні вирази для спотворених полем віддаленого багатозарядного іона електронних хвильових функцій двоатомної гомоядерної молекули (підрозділ 2.2), полярної молекули та дипольно-зв'язаного аніона (підрозділ 2.3), які асимптотично точно описують поведінку електрона в підбар'єрній області  $r_a \sim r_b \sim R/2$ .

У підрозділі (2.4) отримано квазікласичне зображення для парціального розкладу чотирицентрової функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}'_b; E_{1a})$  за дипольно-сферичними функціями при  $r'_b \gg r_b \sim 1 a.o.$  При цьому умова квазікласичності радіального руху використовується лише за змінною  $r'_b$  зі збереженням квантової постановки задачі за іншою змінною  $\vec{r}_b$ , що дозволило явно виразити амплітуду чотирицентрової хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  через квазікласичну проникність потенціального бар'єру, який розділяє партнерів по зіткненню вздовж міжцентрової осі  $\vec{R}$ .

Для великих міжцентрових відстаней  $R \gg 2n_a^2 Z_b$  і близьких значень зарядів  $Z_a \sim Z_b$  одержана нами формула для  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  переходить у асимптотичний вираз для одноелектронної хвильової функції полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  в околі збурюючого катіона  $B_p^{Z_b+}$ , який можна отримати асимптотичним методом Ландау-Херрінга. У випадку сферично-симетричних потенціалів  $V_a(r)$  та  $V_b(r)$  чотирицентрова функція  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  переходить у двоцентрову хвильову функцію зовнішнього атомного електрона в околі багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$ .

## РОЗДІЛ 3

# АСИМПТОТИЧНА ТЕОРІЯ ОДНОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕЗАРЯДКИ У ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ БАГАТОЗАРЯДНИХ ІОНІВ З МОЛЕКУЛАМИ

### 3.1 Вступ до розділу 3

У розділі 3 в рамках квазікласичного варіанту асимптотичної теорії досліджено процеси одноелектронного обміну у повільних зіткненнях багатозарядних іонів з полярними і двоатомними гомоядерними молекулами, а також дипольно-зв'язаними аніонами. Зауважимо, що для теоретичного дослідження процесів повільних іон-молекулярних зіткнень важливими є відомості про потенціали обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  між електронними станами квазімолекулярної системи, утвореної взаємодіючими атомними частинками [15]. Знання обмінної енергії має важливе значення не лише для розуміння процесів електронного захоплення у атомних зіткненнях, але і в дослідженнях хімічного зв'язку у дво- і триатомних системах [68,72,120-122] та магнетизму в багаточастинкових системах [123]. При низькоенергетичних зіткненнях обмінну взаємодію у багатьох випадках достатньо знати при великих відстанях  $R$  між атомними частинками, оскільки саме такі відстані асоціюються з великими перерізами процесів. Проте, точне обчислення  $\Delta E(R)$  в асимптотичній області великих  $R$  за допомогою стандартних *ab-initio* методів вимагає значних обчислювальних зусиль. Це обумовлено тим, що обмінна взаємодія  $\Delta E(R)$  експоненціально спадає зі збільшенням  $R$  і доволі швидко досягає того ж порядку величини, що й похибки, які зумовлені використанням обмеженого базису у варіаційних обчисленнях. Інша складність теоретичного дослідження пов'язана з тим, що у випадку процесів зіткнень нейтральних атомів чи молекул з багатозарядними іонами необхідно враховувати велике число високоенергетичних квазімолекулярних станів, щоб одержати якомога повнішу картину реакцій. Тому актуальним є розвиток аналітичних методів для знаходження електронних квазімолекулярних функцій і обмінних матри-

чних елементів у асимптотичній області  $R \gg 1 a.o.$ , які б, до того ж, задавали правильні граничні умови для числових розрахунків при скінчених значеннях  $R$ .

Як зазначалося в розділі 2, одним із ефективних методів обчислення потенціалів одноелектронної обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  є метод поверхневих інтегралів [59,79,80,102], у якому  $\Delta E(R)$  виражається через інтеграл по деякій гіперповерхні  $\vec{S}$ , що відокремлює області локалізації електрона у початковому  $\Psi_a$  та кінцевому  $\Psi_b$  станах відповідно квазімолекул  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  та  $A^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ :

$$\Delta E(R) = \int_S d\vec{S} (\Psi_a^* \vec{\nabla} \Psi_b - \Psi_b^* \vec{\nabla} \Psi_a), \quad (3.1)$$

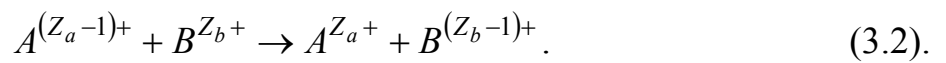
де  $d\vec{S} = \vec{n}_S dS$ ,  $\vec{n}_S$  – одиничний вектор нормалі до поверхні  $S$ . Докладні огляди застосувань методу поверхневих інтегралів у теоретичних дослідженнях процесів атомних зіткнень та хімічного зв'язку приведено у працях [15] та [72]. Що ж стосується застосування цього методу до вивчення зарядового-обмінних реакцій в іон-молекулярних зіткненнях, то, наскільки нам відомо, воно обмежується роботами [96,124].

У розділі 3 методом поверхневих інтегралів обчислено головний член розкладу експоненціально малої обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  багатозарядних іонів з полярними і двоатомними гомоядерними молекулами, а також дипольно-зв'язаними аніонами. При обчисленні  $\Delta E(R)$  у якості хвильових функцій  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  використовуються одержані у попередньому розділі квазікласичні вирази для одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$  у міжцентровій області. У рамках концепції “динамічного” потенціалу обмінної взаємодії враховано ефекти переносу імпульсу електрона в реакціях одноелектронного захоплення, що дозволяє розширити діапазон застосовності розвинутого методу у бік значно вищих енергій зіткнення. У підрозділі 3.4 методом сильного зв'язку обчислені повні та парціальні перерізи одноелектронного захоплення у таких повільних зіткненнях:

$H_2 + H^+$ ,  $H_2 + Ar^{q+}$  ( $q = 6, 8, 14, 16$ ),  $CO + B^{Z_b+}$  ( $B^{Z_b+} \equiv H^+, B^{2+}, Be^{2+}$ ) та  $C_3H_8 + Be^{2+}$ .

### 3.2 Одноелектронна обмінна взаємодія іона з двоатомною гомоядерною молекулою

У даному підрозділі асимптотична теорія поширена на дослідження процесів одноелектронного обміну у повільних зіткненнях багатозарядних атомних іонів  $B^{Z_b+}$  з двоатомними гомоядерними молекулами  $A^{(Z_a-1)+}$  виду



Одноелектронна обмінна взаємодія, відповідальна за реакцію перезарядки (3.2), обчислена в рамках методу поверхневих інтегралів, що дає змогу одержати обмінний потенціал  $\Delta E(R)$  у замкнутому аналітичному вигляді із прозорою фізичною інтерпретацією його структури. Зазначимо, що метод поверхневих інтегралів застосовувався у роботі [96] для дослідження процесів одноелектронного обміну при зіткненні водневоподібного молекулярного іона  $eZZ$  з голим ядром  $Z_1$ . Проте, в [96] асимптотики (при  $R \gg 1$ ) одноелектронних хвильових функцій квазімолекул  $eZZ + Z_1$  та  $eZ_1 + (Z + Z)$  у міжцентровій області, а відтак і головний член асимптотики  $\Delta E(R)$ , були обчислені у наближенні Ландау-Херрінга, що обмежує застосування результатів цієї праці випадком малих значень зарядів  $(Z + Z)$  та  $Z_1$ . На відміну від праці [96], у підрозділі 3.2 потенціал обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  обчислений з використанням квазікласичних хвильових функцій, що дозволило описати іон-молекулярні процеси з перерозподілом (3.2) за участю багатозарядних іонів (коли  $Z_b \gg Z_a$ ).

Для знаходження потенціалу одноелектронної обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  обчислимо поверхневий інтеграл (3.1), використовуючи одержані у розділі 2 квазікласичні представлення для квазімолекулярних хвильових функцій  $\Psi_a$  (вирази (2.26), (2.27)) та  $\Psi_b$  (вирази (2.30), (2.31)). Обчислення

$\Delta E(R)$  зручно виконувати в циліндричних координатах  $\{\rho, z, \phi \equiv \phi_a \equiv \phi_b\}$ , в яких поверхневий інтеграл (3.1) перепишемо у виді:

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b} \omega_{ab}(R)}{z \cdot z'} \int_0^\infty d\rho \rho \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)(z+z')}{2zz'}\right] \times \\ \times \sum_{s=0,1}^\infty \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \int_0^{2\pi} d\phi Y_{s+|m_a|,k}^*(\theta_a, \phi) Y_{\ell_b m_b}(\theta_b, \phi). \quad (3.3)$$

Тут  $\omega_{ab}(R)$  - вронськіан функцій  $Q_a(z)$  і  $Q_b(z)$ :

$$\omega_{ab}(R) \equiv Q_a(z) \frac{dQ_b(z)}{dz} - Q_b(z) \frac{dQ_a(z)}{dz} = \\ = \frac{2B_0}{\sqrt{n_a n_b}} \left(\frac{n_a^2 Z_a}{2e}\right)^{n_a Z_a} \left(\frac{n_b^2 Z_b}{2e}\right)^{n_b Z_b} \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz\right). \quad (3.4)$$

Як видно із виразів (2.26) та (2.30), функції  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  затухають на відстанях  $\rho$  від осі  $\vec{R}$ , порядку  $\rho \sim \sqrt{z} \sim \sqrt{R} \ll R$ . Це означає, що електрон під бар'єром (у класично забороненій області) з найбільшою ймовірністю рухається у вузькій циліндричній області вздовж  $\vec{R}$ . У вказаній області конфігураційного простору електронних координат (тобто близько до осі  $\vec{R}$ ) для сферичних функцій справедливі наступні розклади [79]:

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) \approx B_\ell^m \left(\frac{\rho}{z}\right)^{|m|} \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3.5)$$

$$B_\ell^m = \frac{1}{2^{|m|} m!} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|m|)!}{2(\ell-|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (3.6)$$

Підставивши в (3.3) розклади сферичних функцій  $Y_{s+|m_a|,k}^*$  і  $Y_{\ell_b m_b}$  виду (3.5), виконавши інтегрування за змінними  $\phi$  і  $\rho$  та врахувавши явний вид  $\omega_{ab}(R)$  із (3.4), одержимо такий вираз для обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$ :

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b} B_0}{\sqrt{n_a n_b}} |m_b|! \left(\frac{n_a^2 Z_a}{2e}\right)^{n_a Z_a} \left(\frac{n_b^2 Z_b}{2e}\right)^{n_b Z_b} B_{\ell_b}^{m_b} \times$$

$$\times \left( \frac{R}{2n_a} \right)^{-|m_b|-1} \exp \left( - \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \right) \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|} (0, \beta, 0). \quad (3.7)$$

Зупинимося докладніше на виборі площини інтегрування  $\vec{S}$  при одержанні виразу (3.7). Перш за все зазначимо, що вронський  $\omega_{ab}(R)$  у (3.4) не залежить від координати  $z$ , оскільки функції  $Q_a(z)$  і  $Q_b(z)$  задовольняють одне і те ж саме рівняння (2.17) з різними граничними умовами. Тому експоненціальна частина  $\exp \left( - \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \right)$  обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  не залежить від конкретного положення площини  $\vec{S}$  між точками повороту  $z_1$  і  $z_2$ . Проте, повністю уникнути залежності  $\Delta E(R)$  від положення площини  $\vec{S}$  у всій області між точками повороту не вдається: вона залишається у передекспоненті обмінної взаємодії. Дійсно, при обчисленні інтегралу по  $\rho$  в (3.3) з функціями (2.27), (2.31) одержимо, що  $\Delta E(R) \sim |p(z)|^{-1/2}$ . Щоб позбутися небажаної залежності  $\Delta E(R)$  від положення  $\vec{S}$ , змістимо  $\vec{S}$  ближче до точки повороту  $z_1$ , де  $p(z) \approx 1/n_a$ . Саме такий вибір площини інтегрування  $\vec{S}$  при обчисленні  $\Delta E(R)$  і призвів до того, що результат (3.7) не залежить від конкретного положення площини  $\vec{S}$ . Зазначимо також, що використання замість квазікласичних виразів (2.27), (2.31) методу поправкових функцій Ландау-Херрінга призводить до того, що залежною від положення  $\vec{S}$  виявляється вже експоненціальна частина  $\Delta E(R)$ . Причиною цього є те, що із-за великої асиметрії зарядів  $Z_a$  і  $Z_b$  потенціальна енергія електрона під бар'єром суттєво змінюється, тому для досліджуваної задачі метод Ландау-Херрінга незастосовний.

Як видно з одержаного результату (3.7), обмінна взаємодія  $\Delta E(R)$  виражається через квантову проникність тривимірного потенціального бар'єру, що розділяє взаємодіючі частинки. З огляду на те, що ми розглядаємо підбар'єрні електронні переходи, зв'язок обмінного матричного елемента  $H_{ab} = \Delta E(R)/2$  з квазікласичною проникністю бар'єру є цілком природнім. Із

(3.7) впливає, що квантова проникність бар'єра у тривимірному випадку визначається, в основному, напрямом уздовж осі  $\vec{R}$ . У той же час проникність бар'єру в напрямі, перпендикулярному осі  $\vec{R}$ , експоненціально зменшується із збільшенням відстані  $\rho$  від  $\vec{R}$ .

Обчисливши бар'єрний інтеграл  $\int_{z_1}^{z_2} p(z)dz$  у формулі (3.7) (див. Додаток А), одержимо:

$$I(R) = \int_{z_1}^{z_2} p(z)dz = \frac{1}{n_a \sqrt{(R-z_1)z_2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_1 + z_2)R - z_1 z_2 \right] K(\zeta) + (R-z_1)z_2 E(\zeta) + \left[ R^2 - (z_1 + 2z_2)R + z_1 z_2 + z_2^2 \right] \Pi(\nu, \zeta) \right\}. \quad (3.8)$$

Тут  $K(\zeta)$ ,  $E(\zeta)$ ,  $\Pi(\nu, \zeta)$  - повні еліптичні інтеграли відповідно першого, другого та третього роду [119]. Параметри  $\nu$  та  $\zeta$  визначаються співвідношеннями:

$$\nu = (z_2 - z_1)/(R - z_1), \quad \zeta = \sqrt{\nu R / z_2}. \quad (3.9)$$

Використовуючи результат (3.8), запишемо остаточний вираз для обмінної взаємодії (3.7) у вигляді:

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b} B_0 |m_b|!}{\sqrt{n_a n_b}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} B_{\ell_b}^{m_b} \left( \frac{R}{2n_a} \right)^{-|m_b|-1} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{1}{n_a \sqrt{(R-z_1)z_2}} \left[ \left( -R^2 + (z_1 + z_2)R - z_1 z_2 \right) K(\zeta) + (R-z_1)z_2 E(\zeta) + \left( R^2 - (z_1 + 2z_2)R + z_1 z_2 + z_2^2 \right) \Pi(\nu, \zeta) \right] \right\} \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0). \quad (3.10)$$

Одержаний результат (3.7), (3.10) справедливий за умови, що відстань  $R$  між взаємодіючими частинками набагато більша тієї відстані  $R_0$ , при якій зникає потенціальний бар'єр уздовж осі між частинками (тобто, коли точки повороту  $z_{1,2}$  збігаються):

$$R \gg R_0 = \left( 2\sqrt{Z_a Z_b} + Z_a + Z_b \right) |E_a|^{-1}. \quad (3.11)$$

При виконанні цієї умови виконується також нерівність:  $z_2 \gg z_1$ , тобто друга точка повороту розташована на міжцентровій осі  $\bar{R}$  значно далі від першої (точки повороту  $z_{1,2}$  визначаються формулою (2.21)). Ця обставина була використана в роботі [125] для наближеного обчислення бар'єрного інтегралу в експоненті формули (3.7) і зображення обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  у термінах елементарних функцій. Для цього у праці [125] область інтегрування  $z_1 \leq z \leq z_2$  була розділена на дві області:  $z_1 \leq z \leq z_0$  та  $z_0 \leq z \leq z_2$ , де  $z_1 \ll z_0 \ll z_2$ . У першій області інтеграл обчислювався шляхом розкладання підінтегральної функції за малою величиною  $z_1/z_2 \ll 1$ , а в другій – розкладанням за малою величиною  $z_1/R \ll 1$ . При додаванні двох одержаних інтегралів величина  $z_0$  випадає, в результаті чого в [125] було одержано:

$$\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \cong \frac{R}{n_a} - n_a Z_a \ln \left( \frac{4eR^2}{n_a^4 Z_a Z_b} \right) - \frac{2(Z_b - Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2} + 2Z_b/R}} \ln \left( \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b}} + \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b} + 1} \right). \quad (3.12)$$

У цьому випадку із (3.7) одержимо такий вираз для  $\Delta E(R)$ :

$$\begin{aligned} \Delta E(R) = & (-1)^{\ell_b} B_0 \cdot B_{\ell_b}^{m_b} \frac{2^{|m_b|+1} |m_b|!}{\sqrt{n_a n_b}} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \left( \frac{2}{Z_b} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{R}{n_a} \right)^{2n_a Z_a - |m_b| - 1} \times \\ & \times \left( \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b}} + \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b} + 1} \right)^{\frac{2(Z_b - Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2} + 2Z_b/R}}} \cdot \exp(-R/n_a) \times \\ & \times \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|} (0, \beta, 0). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Зображення обмінної взаємодії у виді (3.13) може виявитися корисним як для розрахунків перерізів процесів зіткнень, так і для порівнянь результатів даної дисертаційної роботи з результатами інших авторів, одержаних у різних наближеннях.

Одержані формули (3.10), (3.13) визначають потенціал одноелектронної обмінної взаємодії у випадку перезарядки двоатомних молекул на багатозарядних іонах у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії. У граничних

випадках вони відтворюють низку відомих результатів, одержаних для іон-атомних взаємодій та асимптотично великих значень  $R$ . Так, для асимптотично великих міжцентрових відстаней  $R \gg 2n_a^2 Z_b$ , які набагато більші розміру електронних оболонок на молекулі та іоні із енергією зв'язку  $\sim E_a$ , і додаткового припущення  $Z_a \sim Z_b$ , із (3.13) одержимо:

$$\Delta E(R) = (-1)^{\ell_b} B_0 2^{|m_b|+1} B_{\ell_b}^{m_b} \left( \frac{2n_a n_b}{n_a + n_b} \right)^{|m_b|} \exp\left(-\frac{Z_a n_b + Z_b n_a}{2}\right) \times \\ \times R^{n_a(Z_a+Z_b)-|m_b|-1} \exp(-R(n_a+n_b)/2n_a n_b) \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0). \quad (3.14)$$

Зазначимо, що цей вираз для  $\Delta E(R)$  може бути одержаний безпосередньо у рамках методу Ландау-Херрінга (див. [96]).

У випадку взаємодії молекули з багатозарядним іоном, коли  $Z_b \gg Z_a$ , величина  $S_2^{(a)} \ll 1$  лише для міжцентрових відстаней  $R \gg n_a^3 Z_b^2$  [125]. При цьому із (3.14) одержимо таке представлення для  $\Delta E(R)$ :

$$\Delta E(R) = (-1)^{\ell_b} B_0 B_{\ell_b}^{m_b} \frac{(2n_a)^{|m_b|+1} |m_b|!}{\sqrt{n_a n_b}} \left( \frac{2}{n_a^2 Z_b} \right)^{n_a Z_b} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \times \\ \times R^{n_a(Z_a+Z_b)-|m_b|-1} \exp(-R/n_a) \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0). \quad (3.15)$$

У діатомній границі вираз (3.15) зводиться до результату роботи [1], який був одержаний методом поправкової функції (метод Ландау-Херрінга).

Як було зазначене вище, квазікласичний вираз (3.10) справедливий при виконанні умови (3.11), тобто коли енергетичний рівень  $E_a$  знаходиться значно нижче вершини потенціального бар'єру, що локалізована при  $z = z_m$ :

$$z_m = \frac{R\sqrt{z_1}}{\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2}}. \quad (3.16)$$

При цьому поляризаційне зміщення енергії електрона мале порівняно з  $E_a$ . З іншого боку, метод Ландау-Херрінга застосовний за умови, що між'ядерна відстань  $R$  набагато більша від радіусів електронних орбіт на обох центрах,

тобто при  $R \gg Z_a n_a^2 \sim 1 a.o.$  та  $R \gg Z_b n_b^2 \gg 1 a.o.$  Оскільки в області квазіперетину термів  $n_b^{-2} \approx n_a^{-2} + 2Z_b/R$ , то область застосування квазікласичних виразів (3.10) і (3.13) набагато ширша, ніж у випадку результату (3.15), одержаного методом Ландау-Херрінга.

Вираз (3.10) для обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  було одержано у припущенні про адіабатичний характер процесу перезарядки, тобто для малих відносних швидкостей зіткнення  $v$ . Внаслідок цього він не враховує ефектів переносу імпульсу електрона у реакції (3.1), які стають особливо відчутними при швидкостях зіткнення  $v > 1 a.o.$  (див., наприклад, [9]). Для врахування таких ефектів використаємо модифікацію потенціалу обмінної взаємодії (3.2), яка приводить до поняття “динамічного” потенціалу обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta E}(R; v)$ , що параметрично залежить від швидкості зіткнення [126,127].

Спираючись на роботу [128], запишемо рівняння Шредінгера для хвильової функції електрона, що перебуває в полі молекулярного  $A^{Z_a+}$  та атомного  $B^{Z_b+}$  іонів, які рухаються з відносною швидкістю  $v$ :

$$\left( -\frac{\Delta_{\vec{r}_c}}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + V_s \pm \frac{i}{2} v \vec{\nabla} + \frac{v^2}{8} \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = E \Psi_a(\vec{r}_a), \quad (3.17)$$

$$V_s = \frac{Z_a}{r_a} + V_a.$$

У рівнянні (3.17) вектор  $\vec{r}_c$  визначає положення електрона щодо центра мас іонів, а знак  $\pm$  у лівій частині (3.17) залежить від локалізації електрона біля одного з іонів:  $A^{Z_a+}$  або  $B^{Z_b+}$ . Уведемо хвильові функції  $\Phi_a$  та  $\Phi_b$ , які є точними розв’язками рівняння Шредінгера (3.17), але задовольняють різним умовам при  $R \rightarrow \infty$  [126]:

$$\Phi_a = \Psi_a(\vec{r}_a) F_a \equiv \Psi_a(\vec{r}_a) \exp(i\vec{v} \cdot \vec{r}_c / 2), \quad (3.18)$$

$$\Phi_b = \Psi_b(\vec{r}_b) F_b \equiv \Psi_b(\vec{r}_b) \exp(-i\vec{v} \cdot \vec{r}_c / 2). \quad (3.19)$$

Функції  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$ , що задовольняють рівняння Шредінгера (3.3) для нерухомих ядер, визначені нами вище (формули (2.26) та (2.30)). Для знаходження

“динамічної” обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta}E(R; \nu)$  обчислимо, як і раніше, поверхневий інтеграл (3.2), але цього разу з функціями  $\Phi_{a,b}$  [126]:

$$\tilde{\Delta}E(R; \nu) = \int_S d\vec{S} \left( \Phi_a^* \vec{\nabla} \Phi_b - \Phi_b^* \vec{\nabla} \Phi_a \right). \quad (3.20)$$

Запроваджуючи стандартні позначення для тангенціальної  $\nu_\tau$  та нормальної  $\nu_r$  компонент відносної швидкості зіткнення  $\nu$  ( $b$  – прицільний параметр):

$\nu_\tau = \nu b (b^2 + \nu^2 t^2)^{-1/2}$ ,  $\nu_r = \nu^2 t (b^2 + \nu^2 t^2)^{-1/2}$ , запишемо трансляційні фактори  $F_{a,b}$  у формулах (3.18) і (3.19) у виді

$$F_{a,b} = \exp \left[ \pm \frac{1}{2} \left( i \nu_\tau \rho_c \sin \theta_c + i \nu_r \frac{\vec{r}_c \vec{R}}{R} \right) \right], \quad (3.21)$$

де  $\rho_c, \theta_c$  – відповідно полярний радіус і азимутальний кут у площині інтегрування  $S$ . За допомогою (3.21) вираз для  $\tilde{\Delta}E(R; \nu)$  у (3.17) можна записати у виді:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}E(R; \nu) = & \frac{(-1)^{\ell_b}}{2\pi} \frac{\omega_{ab}}{zz'} \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-|s+m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) B_{\ell_b}^{m_b} B_{s+|m_b|}^k \times \\ & \times \int_0^\infty d\rho \rho \exp \left[ -\frac{\rho^2 p(z)(z+z')}{2zz'} \right] \left( \frac{\rho}{z'} \right)^{|m_b|} \left( \frac{\rho}{z} \right)^{|k|} \int_0^{2\pi} \exp[i(m_b - k)\phi - i\nu_\tau \rho \sin \phi] d\phi. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Позаяк інтеграл по  $\phi$  в (3.22) дорівнює

$$\int_0^{2\pi} \exp[i(m_b - k)\phi - i\nu_\tau \rho \sin \phi] d\phi = (-1)^{(m_b - k)} 2\pi J_{m_b - k}(\nu_\tau \rho),$$

де  $J_\nu(c\rho)$  – функція Бесселя, зведемо вираз (3.22) до такого виду

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}E(R; \nu) = & (-1)^{\ell_b} \frac{\omega_{ab}}{z^{|m_b|+1}} \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-|s+m_a|}^{s+|m_a|} (-1)^{(m_b - k)} \frac{1}{z^{|k|+1}} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times \\ & \times B_{\ell_b}^{m_b} B_{s+|m_b|}^k \int_0^\infty d\rho \rho^{|m_b|+|k|+1} \exp \left[ -\frac{\rho^2 p(z)(z+z')}{2zz'} \right] J_{m_b - k}(\nu_\tau \rho). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Обчисливши інтеграл за  $\rho$  у (3.23), одержимо [129]:

$$\int_0^{\infty} d\rho \rho^{|m_b|+|k|+1} \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2} \frac{R}{z \cdot z'}\right] J_{|m_b|-k}(\nu_\tau \rho) = \nu_\tau^{|m_b|-k} 2^k R^{-|m_b|-1} \times$$

$$\times \left(\frac{p(z)}{zz'}\right)^{-|m_b|-1} \frac{\Gamma(|m_b|+1)}{\Gamma(|m_b|-k+1)} {}_1F_1\left(|m_b|+1; |m_b|-k+1; -\frac{\nu_\tau^2 R}{8p(z)}\right), \quad (3.24)$$

де  ${}_1F_1(\alpha; \beta; z)$  – вироджена гіпергеометрична функція.

Підставивши (3.24) у вираз для  $\tilde{\Delta}E(R; \nu)$  (3.23) і врахувавши, що із збереження проекції моменту електрона на між'ядерну вісь  $\vec{R}$  випливає рівність  $|m_b| = k$ , одержимо:

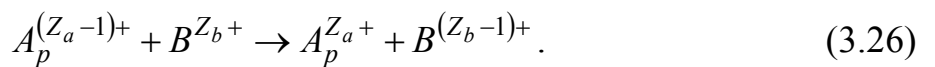
$$\tilde{\Delta}E(R; \nu) = {}_1F_1\left(|m_b|+1; 1; -\frac{\nu_\tau^2 R n_a}{8}\right) \Delta E(R), \quad (3.25)$$

де обмінна взаємодія  $\Delta E(R)$  визначається виразом (3.10). Якщо  $\nu_\tau = 0$ , то  ${}_1F_1(|m_b|+1; 1; 0) = 1$  і (3.25) переходить у попередній результат (3.10).

Одержаний результат (3.25) для  $\tilde{\Delta}E(R; \nu)$  враховує ефекти, пов'язані з поступальним рухом ядерної підсистеми частинок, що дає змогу при обчисленні парціальних та повних перерізів значно розширити діапазон енергій зіткнення у бік вищих енергій. Це підтверджується і результатами прямих обчислень перерізів одноелектронного захоплення, проведених у підрозділі 3.4.

### 3.3 Одноелектронна обмінна взаємодія іона з полярною молекулою та дипольно-зв'язаним аніоном

Поширимо розроблений у підрозділі 3.2 метод обчислення потенціалу обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  на випадок процесів одноелектронного обміну при повільних зіткненнях багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$  з полярною молекулою  $A_p^{(Z_a-1)+}$



Такі процеси зарядового обміну за участю полярних молекул в останні роки інтенсивно досліджуються експериментально (див. праці [130–132]).

Для знаходження аналітичного виразу для потенціалу обмінної взаємодії обчислимо поверхневий інтеграл (3.1) із хвильовими функціями (2.55) та (2.56). Слідуючи методу, докладно описаному у підрозділі 3.2, одержимо наступне зображення для одноелектронної обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$  з полярною молекулою  $A_p^{(Z_a-1)+}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E(R) = & \frac{(-1)^{\ell_b} B_0}{|m_b|!(n_a n_b Z_a)^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} \left( \frac{n_a Z_a}{e} \right)^{n_a Z_a} \times \\ & \times \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \left( \frac{n_a}{2} \right)^{|m_b|} R^{-|m_b|-1} \exp \left( - \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \right) \times \\ & \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) D_{m_b m_a}^{\ell}(0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell_b + 1)(2\ell + 1) \frac{(\ell_b + |m_b|)! (\ell + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)! (\ell - |m_b|)!}}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Нагадаємо, що величина  $\vec{d}_a$  у виразі (3.27) є дипольним моментом полярного катіона  $A_p^{Z_a+}$ , а сама полярна молекула  $A_p^{(Z_a-1)+}$  розглядалася у наближенні кулоно-дипольного потенціалу.

Використовуючи для бар'єрного інтегралу  $\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz$  знайдене представлення (3.8), запишемо вираз (3.27) у вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta E(R) = & \frac{(-1)^{\ell_b} B_0 (n_b Z_a)^{-1/2}}{|m_b|! n_a^{3/2} \Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \cdot J_1(n_a, Z_a, Z_b; R) \times \\ & \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a}(d_a) D_{m_b m_a}^{\ell}(0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell_b + 1)(2\ell + 1) \frac{(\ell_b + |m_b|)! (\ell + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)! (\ell - |m_b|)!}}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

де

$$\begin{aligned} J_1(n_a, Z_a, Z_b; R) = & \frac{2}{n_a^{3/2}} \left( \frac{n_a Z_a}{e} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{2R}{n_a} \right)^{-|m_b|-1} \times \\ & \exp \left\{ \frac{-1}{n_a \sqrt{(R - z_1) z_2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_1 + z_2)R - z_1 z_2 \right] K(\zeta) + \right. \right. \\ & \left. \left. + (R - z_1) z_2 E(\zeta) + \left[ R^2 - (z_1 + 2z_2)R + z_1 z_2 + z_2^2 \right] \Pi(\nu, \zeta) \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Якщо ж для бар'єрного інтегралу використати його наближений розклад (3.12), то вираз (3.27) для обмінної взаємодії можна подати у виді:

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b} B_0 (n_b Z_a)^{-1/2}}{|m_b|! n_a^{3/2} \Gamma^{1/2} (2n_a Z_a)} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \cdot J_2(n_a, Z_a, Z_b; R) \times \\ \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a} (d_a) D_{m_b m_a}^{\ell} (0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell_b + 1)(2\ell + 1) \frac{(\ell_b + |m_b|)! (\ell + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)! (\ell - |m_b|)!}}, \quad (3.30)$$

де

$$J_2(n_a, Z_a, Z_b; R) = (n_a Z_b)^{-n_a Z_a} \left( \frac{2R}{n_a} \right)^{n_a Z_a - |m_b| - 1} \times \\ \times \left( \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b}} + \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b} + 1} \right)^{\frac{2(Z_b - Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2} + 2Z_b/R}}} \exp(-R/n_a). \quad (3.31)$$

Зазначимо, що у діатомній границі вираз (3.30) збігається з відповідним результатом роботи [125] для двоцентрової задачі.

Дослідимо асимптотичну границю виразу (3.30). При взаємодії полярної молекули з багатозарядним іоном, коли  $Z_b \gg Z_a$ , для міжцентрових відстаней  $R \gg n_a^3 Z_b^2$  (для яких  $S_2^{(a)} \ll 1$ ), із (3.30), (3.31) одержимо такий вираз:

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b} B_0 (n_b Z_a)^{-1/2}}{|m_b|! n_a^{3/2} \Gamma^{1/2} (2n_a Z_a)} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \cdot J_3(n_a, Z_a, Z_b; R) \times \\ \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a} (d) D_{m_b m_a}^{\ell} (0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell_b + 1)(2\ell + 1) \frac{(\ell_b + |m_b|)! (\ell + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)! (\ell - |m_b|)!}}, \quad (3.32)$$

де

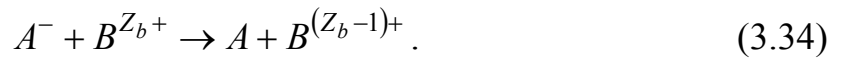
$$J_3(n_a, Z_a, Z_b; R) = (n_a Z_b)^{-n_a Z_b} \left( \frac{2R}{n_a} \right)^{n_a (Z_a + Z_b) - |m_b| - 1} \cdot \exp(-R/n_a). \quad (3.33)$$

У діатомній границі вираз (3.32) зводиться до результату роботи [1], який був одержаний методом Ландау-Херрінга.

Для врахування ефектів переносу імпульсу електрона у реакції (3.26), як і в підрозділі 3.2, модифікуємо потенціал обмінної взаємодії (3.28) у рамках концепції “динамічного” потенціалу обмінної взаємодії. Враховуючи

трансляційні фактори (3.18), (3.19), що відповідають за перенос імпульсу електрона в процесі тунелювання, і виконуючи обчислення обмінної взаємодії (3.20) аналогічно розрахункам у підрозділі 3.2, одержимо вираз для “динамічного” потенціалу обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta E}(R; \nu)$  у вигляді (3.25), у котрому тепер  $\Delta E(R)$  визначається виразом (3.28).

Застосуємо розроблений вище теоретичний метод до дослідження процесів одноелектронного захоплення при повільних зіткненнях іонів  $B^{Z_b+}$  з дипольно-зв’язаними аніонами  $A^-$  виду



Для знаходження потенціалу обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$ , відповідальної за процес (3.34), обчислимо поверхневий інтеграл (3.1) із хвильовими функціями (2.65) методом, описаним у підрозділі 3.2. У результаті одержимо такий вираз для обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  дипольно-зв’язаного аніона з багатозарядним іоном:

$$\begin{aligned} \Delta E(R) = & (-1)^{\ell_b} B_0 \sqrt{\frac{sh(\pi s)}{n_b}} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \left( \frac{n_a}{2} \right)^{|m_b|} R^{-|m_b|-1} \exp \left( - \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \right) \times \\ & \times \frac{1}{|m_b|!} \sqrt{\frac{(2\ell_b + 1)(\ell_b + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)!}} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a} (d_a) D_{m_b m_a}^{\ell} (0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell + 1) \frac{(\ell + |m_b|)!}{(\ell - |m_b|)!}}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Обчисливши бар’єрний інтеграл, зведемо попередній вираз до такого вигляду:

$$\begin{aligned} \Delta E(R) = & (-1)^{\ell_b} B_0 \sqrt{\frac{sh(\pi s)}{n_b}} \left( \frac{n_a + n_b}{2n_a \sqrt{e}} \right)^{2n_b Z_b} \left( \frac{n_a}{2} \right)^{|m_b|} R^{n_b Z_b - |m_b| - 1} \exp(-R/n_a) \times \\ & \times \frac{1}{|m_b|!} \sqrt{\frac{(2\ell_b + 1)(\ell_b + |m_b|)!}{(\ell_b - |m_b|)!}} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_{L\ell}^{m_a} (d_a) D_{m_b m_a}^{\ell} (0, \beta, 0) \sqrt{(2\ell + 1) \frac{(\ell + |m_b|)!}{(\ell - |m_b|)!}}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Проаналізуємо одержаний результат для обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$ . У формулі (3.36) у показник експоненти входить лише енергія зв’язку аніона  $E_a$ , що відповідає фізичній картині підбар’єрного переходу електрона. Кулонівська форма бар’єру в (3.36) присутня степінь міжцентрової відстані

$R^{n_b Z_b - 1}$ . Формула (3.36) застосовна у випадку, коли ширина потенціального бар'єра набагато більша від розміру аніона, який  $\sim n_a$ , тобто при  $R \gg n_a$ . У границі об'єднаних атомів формула (3.36) переходить у відповідний двоцентровий результат роботи [81].

### 3.4 Обчислення перерізів одноелектронної перезарядки у повільних іон-молекулярних зіткненнях

Застосуємо одержані в попередніх підрозділах результати для потенціалів обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  для обчислення перерізів процесів одноелектронного захоплення у повільних іон-молекулярних зіткненнях. З цією метою деталізуємо динамічну частину задачі, запровадивши нову координатну систему  $\{x'', y'', z''\}$ , у якій відносна швидкість  $\vec{v}$  напрямлена паралельно осі  $z''$ , а прицільний параметр  $b$  – уздовж осі  $x''$ . Центр мас молекулярного іона помістимо у початок  $O$  декартової системи координат  $\{x', y', z'\}$ , орієнтація осей якої визначається значеннями двох кутів  $\{\alpha', \beta'\}$  ( $0 \leq \alpha' \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \beta' \leq \pi$ ). Геометрія зіткнення показана на рисунку 3.1.

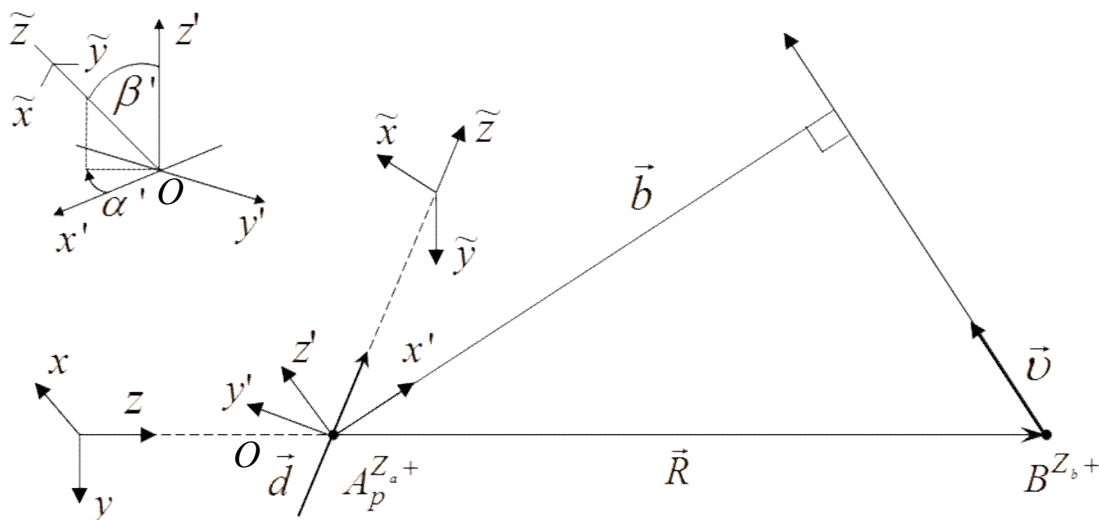


Рис. 3.1. Геометрія зіткнення іона з молекулою.

Оскільки досліджувані у дисертаційній роботі реакції одноелектронного захоплення експериментально досліджено при не дуже малих швидкостей зіткнення  $v$ , у наших обчисленнях перерізів методом сильного зв'язку ми зробимо такі припущення: 1) відносний рух важких частинок будемо описувати класичною прямолінійною траєкторією  $R(t) = (b^2 + v^2 t^2)^{1/2}$ ; 2) поворотом молекулярної осі  $\vec{d}$  (або дипольного моменту  $\vec{d}_a$ ) протягом характерного часу зіткнення можна знехтувати; 3) молекула  $A^{(Z_a-1)+}$  вважається жорсткою системою з фіксованою між'ядерною відстанню. Використаємо діабатичний трицентровий базис хвильових функцій (виду (2.26), (2.30)) і позначимо через  $a_1$  і  $\Psi_1$  відповідно амплітуду і хвильову функцію початкового стану квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_B+}$ , а через  $a_n$  і  $\Psi_n$  ( $n = 2, 3, \dots, N$ ) – відповідно амплітуди і хвильові функції кінцевих іонних станів квазімолекулярної системи  $A^{Z_a+} + B^{(Z_B-1)+}$ . У рамках стандартного підходу [12,133] електронну хвильову функцію  $\Psi_{el}$  системи частинок, що зіштовхуються, запишемо у вигляді розкладу за діабатичним базисом хвильових функцій  $\Psi_k$ :

$$\Psi_{el} = \sum_{k=1}^N a_k \Psi_k \exp\left(-\frac{i}{v} \int_{z'_0}^{z'} E_k^{(d)} dz\right). \quad (3.37)$$

При цьому задача про обчислення амплітуд ймовірностей квантових переходів  $a_k$  зводиться до розв'язання системи рівнянь сильного зв'язку:

$$\frac{da_k}{d\tilde{z}} = -\frac{i}{v} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N a_j H_{jk} \exp\left[-\frac{i}{v} \int_{z'_0}^{z'} (E_j^{(d)} - E_k^{(d)}) dz\right], \quad (3.38)$$

де  $z' = \sqrt{R^2 - b^2}$  і  $z'_0$  - величини, що визначають початкові умови для чисельного інтегрування в (3.38),  $E_j^{(d)} \equiv H_{jj}$  – діабатична енергія відповідного квазімолекулярного стану. Обмінна взаємодія  $\Delta E(R)$  двох квазівироджених квазімолекулярних станів  $|j\rangle$  і  $|k\rangle$  в асимптотичній області великих відстаней  $R$

може бути виражена в термінах недиагональних матричних елементів  $H_{jk}$ , обчислених у тому ж порядку точності [3]:

$$\Delta E(R) = \frac{2(H_{jk} - SH_{jj})}{1 - S^2}, \quad (3.39)$$

де  $S$  – інтеграл перекриття відповідних хвильових функцій. Для асимптотично великих відстаней  $R$  вклад інтегралу перекриття  $S$  у величину  $\Delta E(R)$  становить  $\sim 2 - 5\%$  і різко спадає із збільшенням  $R$ . Тому у практичних застосуваннях асимптотичної теорії приймають, що  $\Delta E \approx 2H_{jk}$  (див., наприклад, [14,134]).

При великих між'ядерних відстанях  $R$  діабатичні потенціали початкової та кінцевих іонних конфігурацій у нульовому наближенні можуть бути зображені наступним чином:

$$H_{11} = -\frac{1}{2n_a^2} + \frac{(Z_a - 1)Z_b}{R} + O(R^{-2}), \quad (3.40)$$

$$H_{nn} = -\frac{1}{2n_b^2} + \frac{(Z_b - 1)Z_a}{R} + O(R^{-2}). \quad (3.41)$$

Систему диференціальних рівнянь (3.38) розв'язуємо, використовуючи алгоритм [135,136], з початковими умовами

$$|a_k(z = -z_0)| = \delta_{1k}, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.42)$$

при фіксованих значеннях параметрів: швидкості  $\nu$ , прицільного параметра  $b$ , між'ядерної відстані  $d$  та кутів  $\alpha'$ ,  $\beta'$  орієнтації молекулярної осі  $\vec{d}$ . Імовірність  $P_k(\nu, b, \vec{d})$  та парціальні перерізи  $\sigma_k(\nu, \vec{d})$  захоплення електрона у певний кінцевий стан  $|k\rangle$  даються стандартними виразами виразами:

$$P_k(\nu, b, \vec{d}) = |a_k(z = +z_0)|^2, \quad (3.43)$$

$$\sigma_k(\nu, \vec{d}) = 2\pi \int P_k(\nu, b, \vec{d}) b db. \quad (3.44)$$

Усереднений за кутами орієнтації молекулярної осі переріз  $\sigma_k(\nu, d)$  визначається співвідношенням

$$\sigma_k(\nu, d) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \beta' d\beta' \int_0^{2\pi} \sigma_k(\nu, d, \alpha', \beta') d\alpha', \quad (3.45)$$

а повний переріз електронного захоплення  $\sigma(\nu, d)$  є сумою  $\sigma_k(\nu, d)$  за всіма кінцевими станами:

$$\sigma(\nu, d) = \sum_{k=2}^N \sigma_k(\nu, d). \quad (3.46)$$

Зазначимо, що процедура усереднення за допомогою інтегральних формул (3.45), (3.46) вимагає проведення доволі трудомістких розрахунків парціальних перерізів для великого числа ( $\sim 10^2 - 10^3$ ) орієнтацій молекулярної осі, тому зручніше скористатися методом усереднення, розробленим у роботі [18]. У найпростішому варіанті методу [18] для усереднення величини  $q$  (яка може мати зміст парціального чи повного перерізу) використовують такі три набори кутів орієнтації молекулярної осі  $d$ :  $I - \{\alpha' = \beta' = 0\}$ ,  $II - \{\alpha' = 0, \beta' = \pi/2\}$ ,  $III - \{\alpha' = \beta' = \pi/2\}$ . Тоді формула кутового усереднення величини  $q$  за орієнтаціями молекулярної осі має вид [18]:

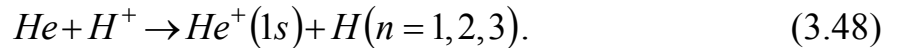
$$\bar{q} = \frac{1}{\pi} \left[ (\pi - 2)q^{(I)} + (q^{(II)} + q^{(III)}) \right], \quad (3.47)$$

де  $q^{(i)}$  – значення величини  $q$ , розрахованої при орієнтації  $i$  ( $i = I, II, III$ ). У дисертаційній роботі для усереднення перерізів за орієнтаціями молекулярної осі, поряд із формулою (3.47), використовуються і більш складні варіанти кутового усереднення, що використовують більше число базисних орієнтацій.

При інтегруванні системи сильного зв'язку (3.38) значення параметра  $z_0$  вибиралося рівним  $z_0 = 50$  а.о. Значення прицільного параметру  $b$  бралися в діапазоні від 0,5 до 20 а.о., який у свою чергу розбивався на два інтервали: близьких зіткнень, де значення  $b$  змінювалися від 0,5 до 3 а.о. з кроком 0,025 а.о., і далеких зіткнень, при яких прицільний параметр  $b$  пробігав значення від 3 до 20 а.о. із кроком 0,1 а.о. Точність інтегрування системи рівнянь (3.38) контролювалася обчисленням сумарної імовірності  $\sum P_k(\nu, b, \vec{d})$ ,

значення якої зберігалося рівним 1 з точністю  $10^{-8}-10^{-9}$  для всіх траєкторій та швидкостей зіткнення.

Для тестування чисельного методу були розраховані парціальні та повні перерізи одноелектронного захоплення у повільних іон-атомних зіткненнях



Матричні елементи обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta}E(R; \nu)$ , які використовувалися у розрахунках перерізів процесу (3.48), були одержані із загальних виразів (3.13) та (3.25) у діатомному наближенні і враховували ефекти, пов'язані з переносом імпульсу електрона. Результати розрахунків повних перерізів захоплення електрона у реакції (3.48) зображені на рис. 3.2. Як видно, наші результати добре узгоджуються з наявними експериментальними даними при енергіях зіткнення  $E > 5 \text{ кеВ}$ .

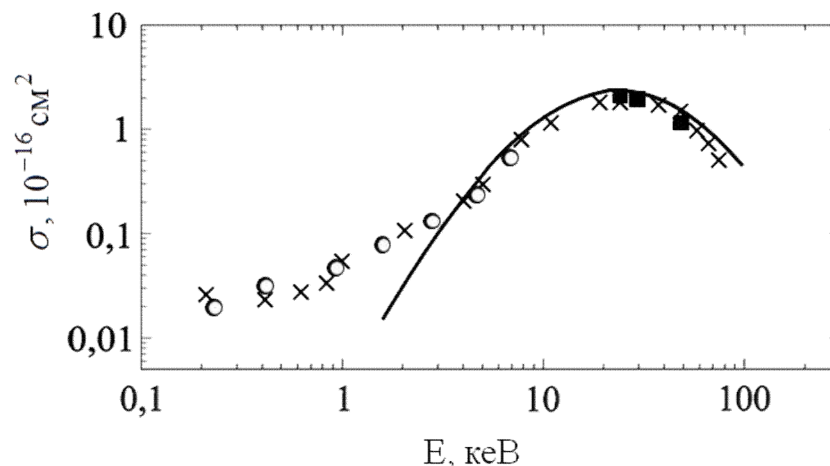


Рис. 3.2. Повний переріз одноелектронного захоплення у реакції (3.48). Суцільна крива – теоретичні розрахунки, квазікласичний підхід; експериментальні дані:  $\circ$  – [138],  $\times$  – [139],  $\blacksquare$  – [140].

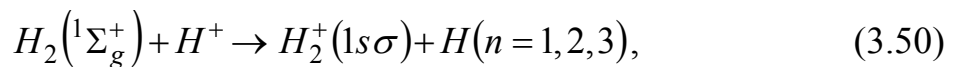
Нижче приведено результати розрахунків парціальних та повних перерізів одноелектронної перезарядки у повільних зіткненнях молекул водню  $H_2[1\Sigma_g^+]$  з іонами  $B^{Z_b^+} \equiv H^+$ ,  $Ar^{q^+}$  ( $q = 6, 8, 14, 16$ ). Молекулу  $H_2$  вважаємо

жорсткою системою з фіксованою між'ядерною відстанню, значення якої у наших обчисленнях приймається рівним рівноважній відстані  $d = 1.4$  а.о. Коefіцієнти розкладу  $a_s^{00}$  величини  $A(\tilde{\theta}_a)$  в (2.7) були обчислені за умови, що в області  $r'_a \geq 2$  а.о. асимптотичний вираз (2.7) для  $\Psi_a^{(0)}$  збігається із аналітичним зображенням Коулсона [141] для орбіталі основного стану  $\psi_{1s\sigma}$  молекулярного водню  $H_2[{}^1\Sigma_g^+]$ :

$$\psi_{1s\sigma}(\xi, \eta) = 0,83247e^{-0,75\xi} (1 + 0,21948\eta^2 - 0,079575\xi). \quad (3.49)$$

Тут  $\xi$  та  $\eta$  – витягнуті сфероїдальні координати (початок відповідної системи сфероїдальних координат знаходиться посередині відрізка  $d$ , а фокуси локалізовані на його кінцях). Результати обчислень дають наступні значення для коефіцієнтів  $a_s^{00}$ :  $a_0^{(0)} = 2,327$ ;  $a_2^{(0)} = 0,283$ ;  $a_4^{(0)} = 0,017$ ;  $a_{s \geq 6}^{(0)} \sim 0$ .

Перш за все, обчислимо парціальні та повний перерізи реакції одноелектронної перезарядки молекул водню  $H_2[{}^1\Sigma_g^+]$  на іонах  $H^+$ :



яка вивчена достатньо повно як експериментально, так і теоретично. Для одержання повних перерізів реакцій (3.50), усереднених за кутами орієнтації молекулярної осі, були обчислені перерізи  $\sigma_k(\nu, \vec{d})$  при дев'яти базисних орієнтаціях. Процедура усереднення за кутами орієнтації молекулярної осі докладно описана у працях [96,137]. Результати розрахунків повних перерізів захоплення електрона у реакціях (3.50) зображені на рис. 3.3. Як видно, одержані теоретичні перерізи для реакції (3.50) добре узгоджуються з наявними експериментальними даними при енергіях зіткнення  $E > 0,5$  кеВ. Із обчислень парціальних перерізів процесу (3.50) випливає (див. рис. 3.3), що в результаті перезарядки домінуючим є захоплення електронів у основний стан атома водню  $H(1s)$ .

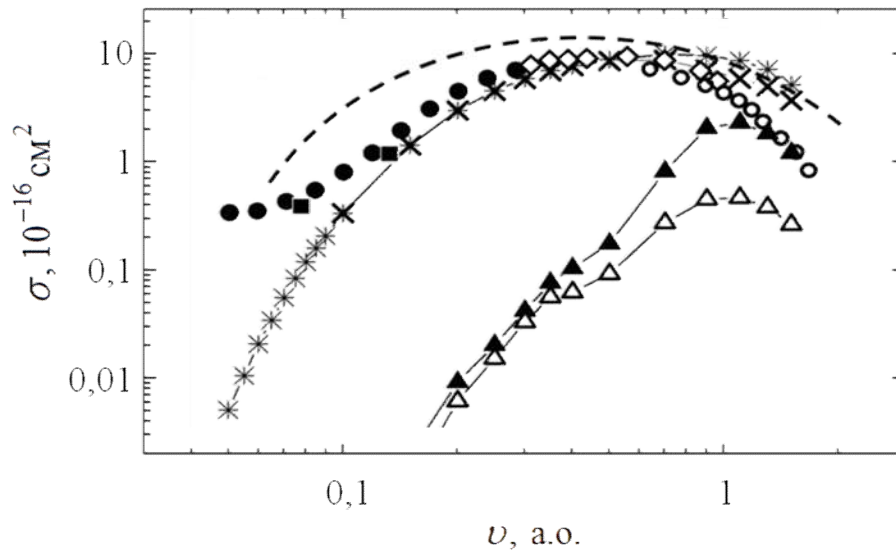
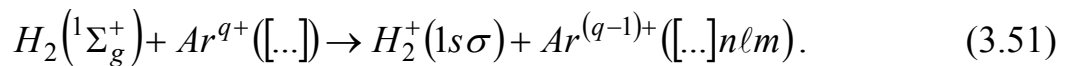


Рис. 3.3. Перерізи перезарядки (3.50). Теоретичні значення: \* – повний переріз, квазікласичний підхід; пунктирна крива – повний переріз, метод Ландау-Херрінга; парціальні перерізи: × – перезарядка у стан з  $n = 1$ , ▲ –  $n = 2$ , Δ –  $n = 3$ . Експериментальні дані: ■ – [142], ● – [143], ◇ – [144], ○ – [145].

Перейдемо до аналізу результатів обчислення перерізів одноелектронного захоплення у реакціях



Тут символами  $[\dots]$  позначено електронні конфігурації іонів  $Ar^{6+}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2)$ ,  $Ar^{8+}(1s^2 2s^2 2p^6)$ ,  $Ar^{14+}(1s^2 2s^2)$  та  $Ar^{16+}(1s^2)$ , які у реакціях зарядового обміну (3.50) вважалися “замороженими”.

Обчислені асимптотичні нормувальні коефіцієнти  $B_{n_b \ell_b}$  хвильових функцій валентних електронів іонів  $Ar^{(q-1)+}([\dots]n\ell 0)$  для значень зарядів  $q = 6, 8$  подані в табл. 3.1. Значення коефіцієнтів  $B_{n_b \ell_b}$  для іонів  $Ar^{(q-1)+}([\dots]n\ell 0)$ ,  $q = 14, 16$  близькі до своїх кулонівських граничних значень (див. вираз (2.36)) і у табл. 3.1 не приведені.

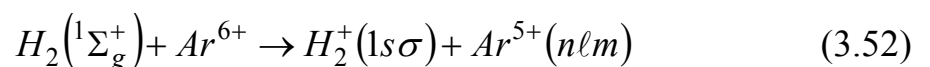
Таблиця 3.1.

Асимптотичні нормувальні коефіцієнти  $B_{n_b \ell_b}$  хвильових функцій валентних електронів іонів  $Ar^{(q-1)+}([\dots]n\ell 0)$ ,  $q = 6, 8$

Іон	$\ell$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
$Ar^{5+}$	0		-10,9	2,95	-0,25
	1	-18,3	6,9	-1,49	0,12
	2	5,93	-2,3	0,51	-0,041
	3		0,715	-0,185	0,018
	4			0,065	-0,0115
	5				0,00412
$Ar^{7+}$	0	34,2	-19,7	6,2	-1,34
	1	-26,1	14,0	-5,9	0,81
	2	14,0	-6,0	1,6	-0,36
	3		2,6	-0,81	0,172
	4			0,315	-0,075
	5				0,027

Перерізи процесів перезарядки в реакціях (3.51) було обчислено в діапазоні енергій зіткнення від 5,0 до  $2 \cdot 10^3$  еВ/а.о.м. Інтегрування систем рівнянь сильного зв'язку (3.38) здійснювалося з використанням представлень (3.10), (3.13) та (3.15) для матричних елементів обмінної взаємодії  $H_{ij}$ , одержаних відповідно у квазікласичному наближенні та у методі Ландау-Херрінга.

При обчисленні парціальних та повних перерізів одноелектронного захоплення у реакції



базисний набір включав наступні електронні стани квазімолекули  $[ArH_2]^{6+}$ : 1) початковий стан  $H_2[1\Sigma_g^+] + Ar^{6+}$ ; 2) 17 кінцевих станів, що дисоціюють у  $H_2^+(1s\sigma) + Ar^{5+}(n\ell m)$ ,  $n = 3, 4, 5, 6$ ;  $m = 0$ . Графіки обчислених повних перерізів  $\sigma$  представлені на рис. 3.4 (а) разом із експериментальними даними [146,147] та розрахунками методом молекулярних орбіталей (МО) [146]. На рис. 3.4 (б) представлені парціальні перерізи  $\sigma_n$  перезарядки у електронні стани іона  $Ar^{5+}$  із певним значенням головного квантового числа  $n$  ( $n = 3, 4, 5$ ). Суцільними лініями на рис. 3.4 (б) зображені парціальні перерізи, обчислені в квазікласичному наближенні, а пунктиром – перерізи, розраховані у наближенні Ландау-Херрінга (аналогічно позначені парціальні перерізи  $\sigma_n$  і на рис. 3.5 (б), 3.6 (б), 3.7 (б)). Згідно наших обчислень, переріз електронного захоплення у стани з  $n = 6$  зникаюче малий ( $\sigma_6 \sim 10^{-4} \times \sigma_3$ ) і на рис. 3.4 (б) не зображений.

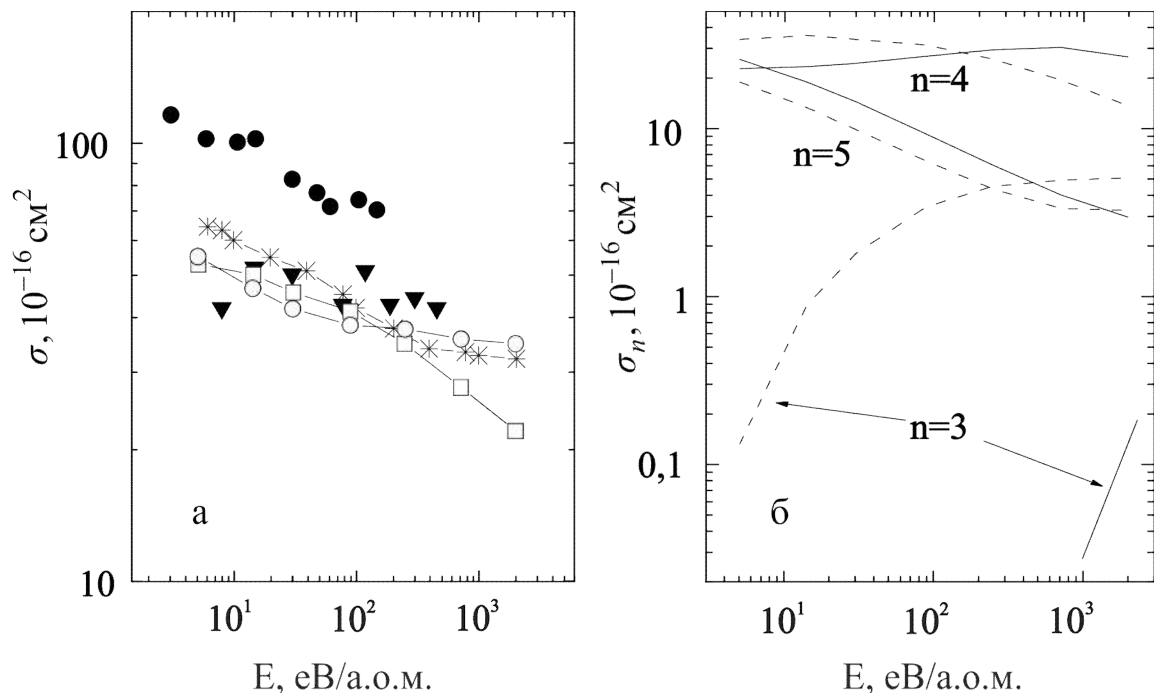
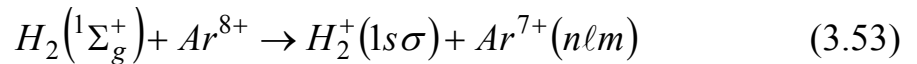


Рис. 3.4. Повний (а) та парціальні (б) перерізи одноелектронного захоплення у реакції (3.52). Теоретичні результати:  $\circ$  – квазікласичний підхід;  $\square$  – метод

Ландау-Херрінга;  $*$  – метод МО [146]. Експериментальні дані:

$\bullet$  – [146],  $\blacktriangledown$  – [147].

У випадку реакції одноелектронного захоплення



у розрахунках перерізів були враховані такі електронні стани квазімолекули  $[ArH_2]^{8+}$ : 1) початковий стан:  $H_2[1\Sigma_g^+] + Ar^{8+}$ ; 2) 18 кінцевих станів, що дисоціюють у  $H_2^+(1s\sigma) + Ar^{7+}(nlm)$ ,  $n = 3, 4, 5, 6$ ;  $m = 0$ .

Результати обчислень повних  $\sigma$  та парціальних  $\sigma_n$  перерізів представлені відповідно на рис. 3.5 (а) і рис. 3.5 (б).

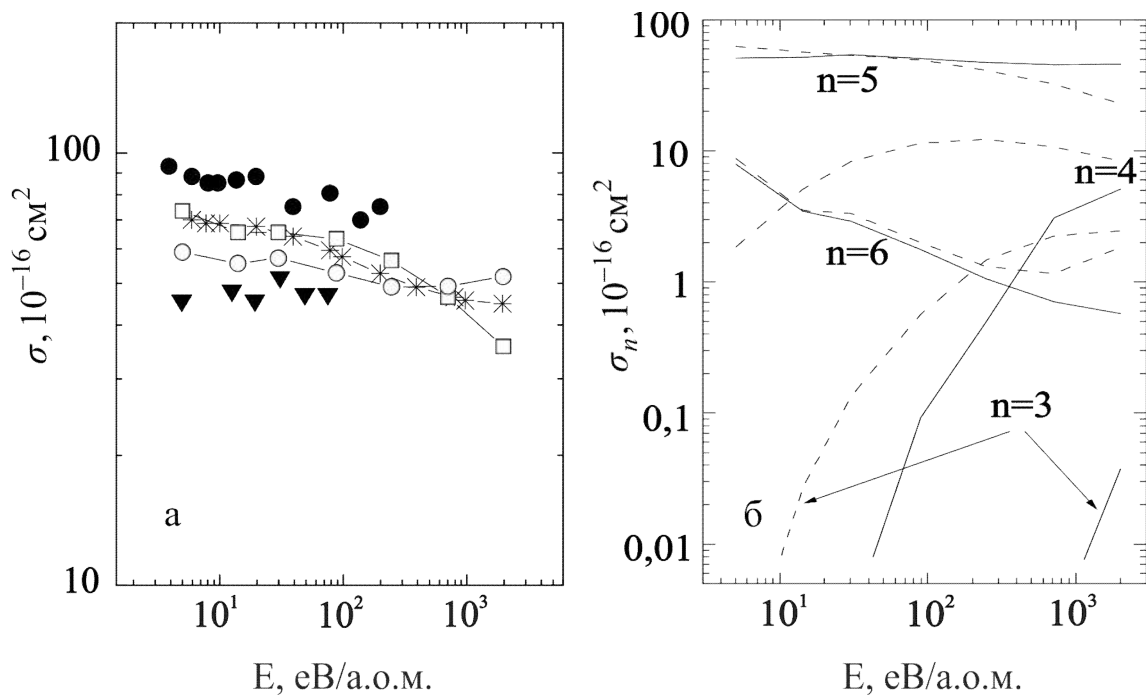
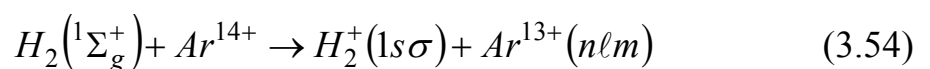


Рис. 3.5. Повний (а) та парціальні (б) перерізи одноелектронного захоплення у реакції (3.53). Теоретичні результати:  $\circ$  – квазікласичний підхід;  $\square$  – метод Ландау-Херрінга;  $*$  – метод МО [146]. Експериментальні дані:  $\bullet$  – [146],  $\blacktriangledown$  – [147].

При обчисленні перерізів одноелектронної перезарядки



базис включав такі електронні стани квазімолекули  $[ArH_2]^{14+}$ : 1) початковий стан:  $H_2[{}^1\Sigma_g^+] + Ar^{14+}$ ; 2) 32 нижніх кінцевих станів, що дисоціюють у  $H_2^+(1s\sigma) + Ar^{13+}(n\ell m)$ , з  $n = 5, 6, 7, 8, 9$ ;  $m = 0$ .

Результати обчислень повних  $\sigma$  та парціальних  $\sigma_n$  перерізів реакції (3.54) представлені відповідно на рис. 3.6 (а) і рис. 3.6 (б) у порівнянні із експериментальними даними [148,149].

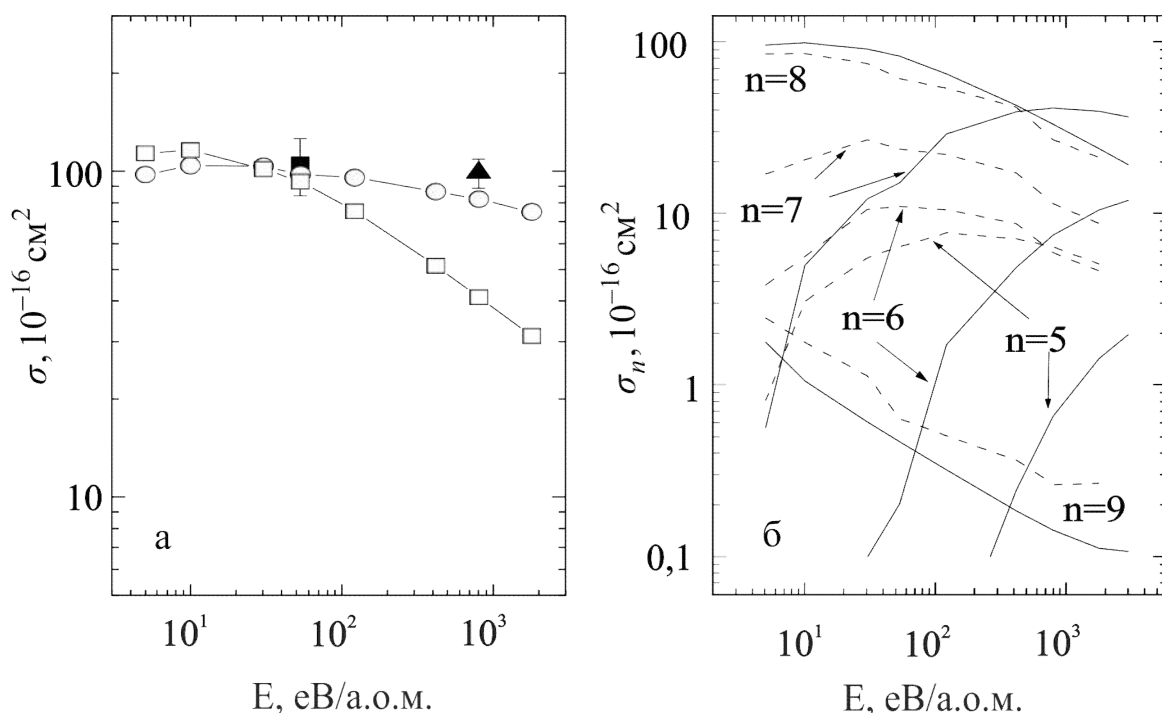
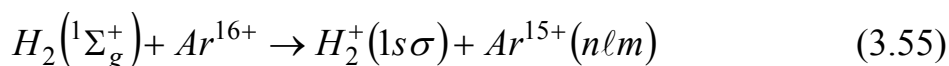


Рис. 3.6. Повний (а) та парціальні (б) перерізи одноелектронного захоплення у реакції (3.54). Теоретичні результати:  $\circ$  – квазікласичний підхід;  $\square$  – метод Ландау-Херрінга. Експериментальні дані:  $\blacksquare$  – [148],  $\blacktriangle$  – [149].

Для розрахунку реакції одноелектронного захоплення



у базис були включені такі електронні стани квазімолекули  $[ArH_2]^{16+}$ : 1) початковий стан:  $H_2[{}^1\Sigma_g^+] + Ar^{16+}$ ; 2) 34 нижніх кінцевих станів, що дисоціюють у  $H_2^+(1s\sigma) + Ar^{15+}(n\ell m)$ ,  $n = 6, 7, 8, 9, 10$ ;  $m = 0$ .

Одержані результати для  $\sigma$  та  $\sigma_n$  у випадку перезарядки (3.55) приведені відповідно на рис. 3.7 (а) і рис. 3.7 (б) разом із експериментальними даними [149].

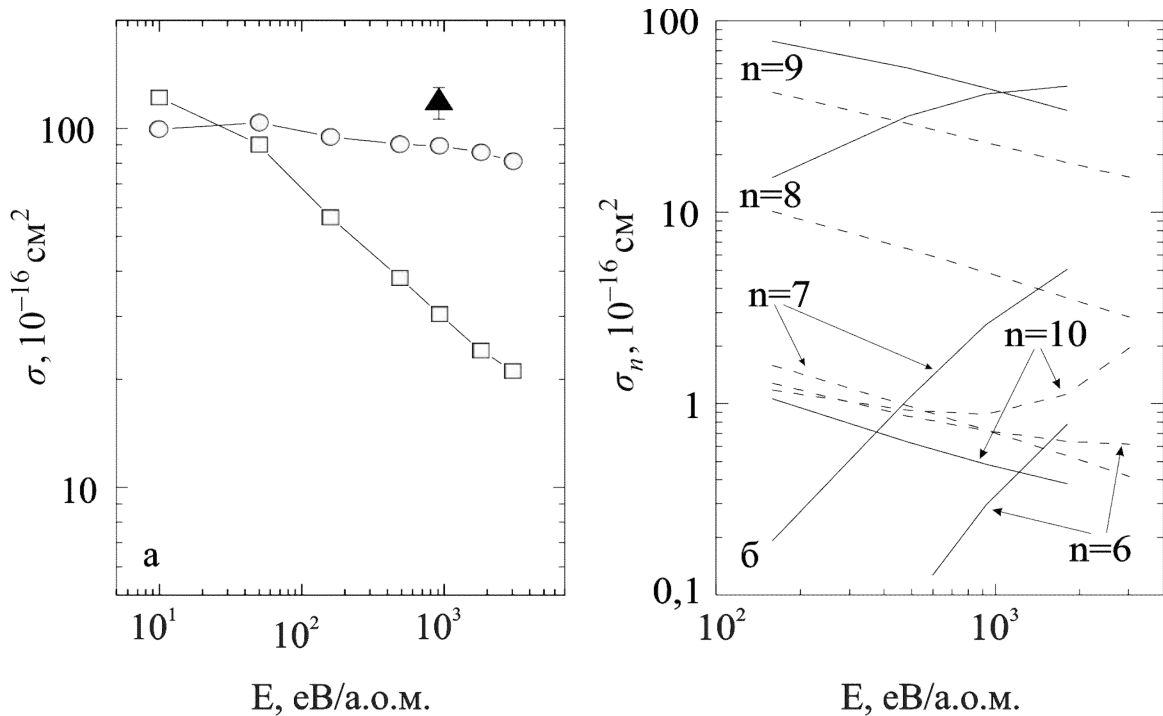


Рис. 3.7. Повний (а) та парціальні (б) перерізи одноелектронного захоплення у реакції (3.55). Теоретичні результати:  $\circ$  – квазікласичний підхід;  $\square$  – метод Ландау-Херрінга. Експериментальні дані:  $\blacktriangle$  – [149].

Як слідує з рисунків 3.4 і 3.5, обчислені у дисертаційній роботі повні перерізи процесів (3.52), (3.53), усереднені за кутами орієнтації молекулярної осі  $H_2$ , добре узгоджуються з експериментальними даними [147] і обчисленнями методом МО [146]. При малих енергіях зіткнення розраховані перерізи приблизно у півтора рази менші, ніж відповідні експериментальні перерізи [146]. Для реакцій (3.54) і (3.55) недостатня кількість експериментальних вимірів не дає можливість зробити висновок про точність наших розрахунків. Однак, беручи до уваги величину експериментальних похибок, можна ствер-

джувати, що обчислені в дисертаційній роботі перерізи добре узгоджуються з даними експерименту [148] і незначно менші результату праці [149].

Оскільки ми досліджуємо процеси одноелектронного захоплення у повільних іон-молекулярних зіткненнях (при відносних швидкостях  $v \sim 0.02 - 0.2$  а.о.), то переходами між квазімолекулярними станами, які викликані поворотами молекулярної осі у процесі зіткнення можемо знехтувати. В області дуже малих швидкостей зіткнення внесок таких переходів у перерізи процесів одноелектронного захоплення можна оцінити за допомогою апроксимаційної формули [150] (див. також формулу (3.66) праці [14]):

$$\sigma_{rot}(v) = \frac{8\pi^2(n-1)}{3(Z_b-1)} \left[ \frac{\Delta E(R_0)R_0^2 Z_b}{3n} \right]^2 R_0^2 v, \quad (3.56)$$

де  $n$  – головне квантове число електрона у кінцевому стані,  $R_0$  – радіус відповідного псевдоперетину термів. Застосовуючи апроксимаційну формулу (3.56) до системи  $H_2 + Ar^{6+}$ , одержимо наступні значення для  $\sigma_{rot}$ :  $\sigma_{rot} \sim 5 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup> при  $v = 0.05$  а.о. і  $\sigma_{rot} \sim 2 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup> при  $v = 0.1$  а.о. Для реакції перезарядки  $H_2 + Ar^{8+}$  маємо:  $\sigma_{rot} \sim 8 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup> при  $v = 0.05$  а.о. і  $\sigma_{rot} \sim 3 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup> при  $v = 0.1$  а.о. Ці значення  $\sigma_{rot}$  на порядок менші, ніж розраховані нами повні перерізи перезарядки (див. рис. 3.4 та рис. 3.5), і у наших розрахунках ними нехтувалося.

Більш строгим тестом для точності наших обчислень є порівняння обчислених парціальних перерізів селективного захоплення у певні кінцеві електронні стани з експериментальними даними. На рис. 3.8 подано результати обчислень (із використанням квазікласичного виразу (3.56) для обмінної взаємодії) селективного захоплення електрона у реакції (3.52) у порівнянні з наявними експериментальними даними [151]. Обчислені парціальні перерізи добре узгоджуються з експериментальними, за винятком парціального перерізу захоплення у кінцевий стан  $5p$ , для якого теорія дає занижений приблизно у три рази переріз у порівнянні з експериментальними даними [151]. Па-

ріцальні перерізи, обчислені з обмінною взаємодією (3.15), визначеною методом поправкової функції (метод Ландау-Херрінга), значно гірше узгоджуються із експериментальними даними [151] і на рисунку 3.8 не приведені.

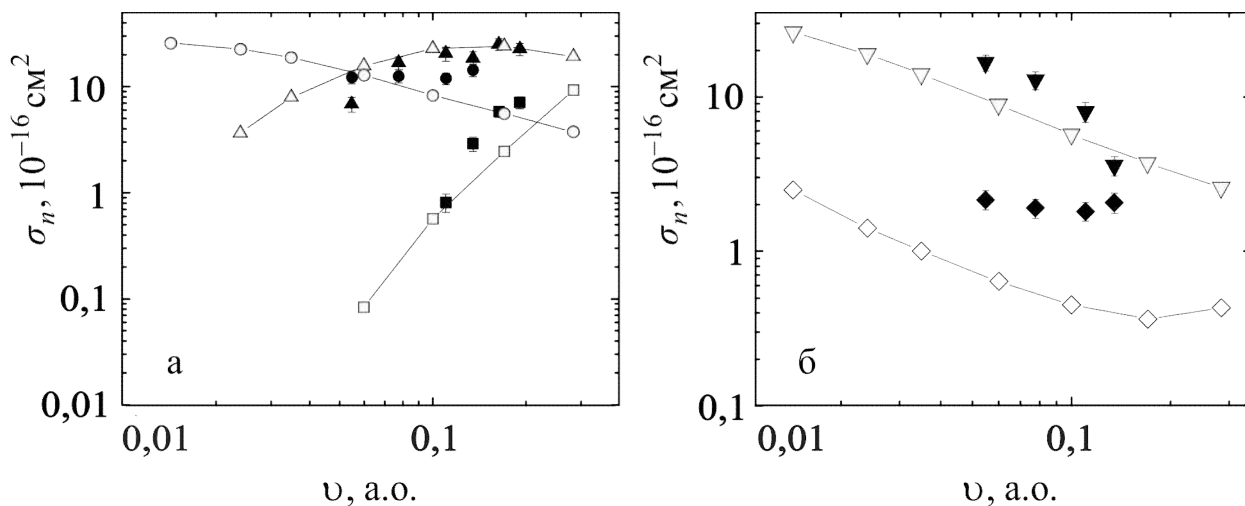


Рис. 3.8. Парціальні перерізи реакції перезарядки  $H_2 + Ar^{6+}$ . Лінії зі світлими символами – розрахунки в квазікласичному наближенні. Експериментальні дані [151] а)  $\blacksquare$  –  $3d+4s+4p$ ,  $\blacktriangle$  –  $4d$ ,  $\bullet$  –  $4f$ ; б)  $\blacktriangledown$  –  $5s$ ,  $\blacklozenge$  –  $5p$ .

Важливий практичний інтерес становить розподіл кінцевих електронних станів за орбітальним квантовим числом  $\ell$ . На рис. 3.9 приведено результати обчислень (із використанням квазікласичного виразу (3.13) для обмінної взаємодії)  $\ell$ -розподілу перерізів електронного захоплення у реакціях (3.51). Згідно попереднього аналізу  $m$ -розподілу захоплених електронів, для досліджених нами швидкостей зіткнення найінтенсивніше заселяються електронні стани з  $m = 0$ , тому стани з  $m \neq 0$  у наших обчисленнях не враховувалися. Результати, одержані для розподілів за головним квантовим числом  $n$  (див. рис. 3.4 (б) – 3.7 (б)) та орбітальним квантовим числом  $\ell$  (див. рис. 3.9) добре відтворюють загальні тенденції  $n$ - і  $\ell$ -розподілів парціальних перерізів одноелектронного захоплення в низькоенергетичних зіткненнях важких частинок [134].

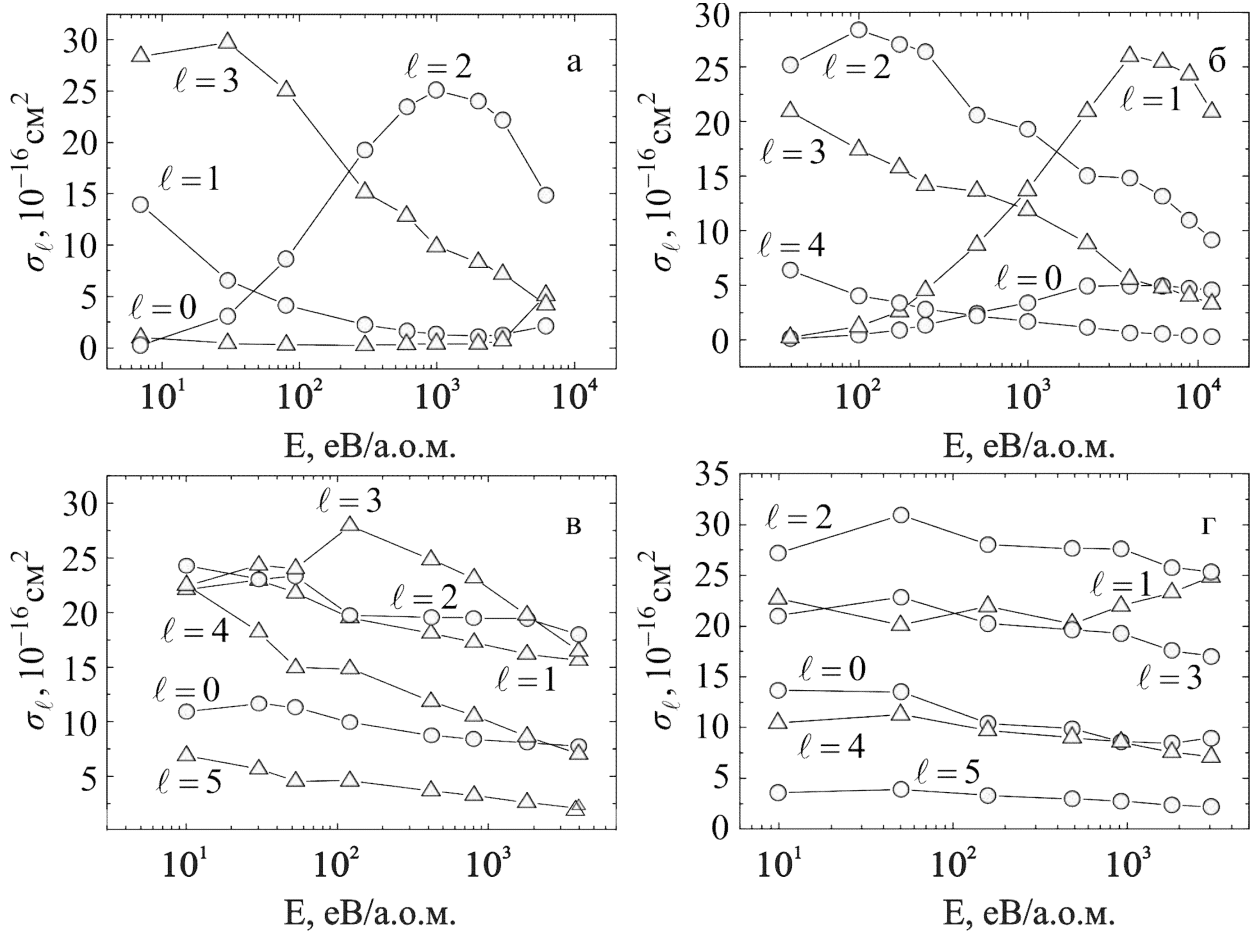


Рис. 3.9.  $\ell$ -розподіл перерізів електронного захоплення для реакцій:  
 а) – (3.52); б) – (3.53); в) – (3.54); г) – (3.55).

Для ілюстрації впливу ефектів переносу імпульсу електрона на імовірності перезарядки, на рисунку 3.10 приведено результати обчислень перерізів процесів (3.51) – (3.55) для значень відносних швидкостей зіткнень в інтервалі  $\nu = 0,2 \div 4,4$  а.о. При інтегруванні системи сильного зв'язку (3.38) ми використовували квазікласичний вираз (3.13) для обмінної взаємодії і поправку ЕТФ у формі (3.25). На цьому ж рисунку наші результати порівнюються з обчисленими у праці [152] перерізами одноелектронного захоплення в системі  $H_2 + Z$  ( $Z = 6, 8$ ). Результати наших обчислень з врахуванням ефектів переносу імпульсу електрона в добре відтворюють загальну поведінку перерізів, одержаних у роботі [152] для швидкостей зіткнення  $\nu \geq 1$  а.о.

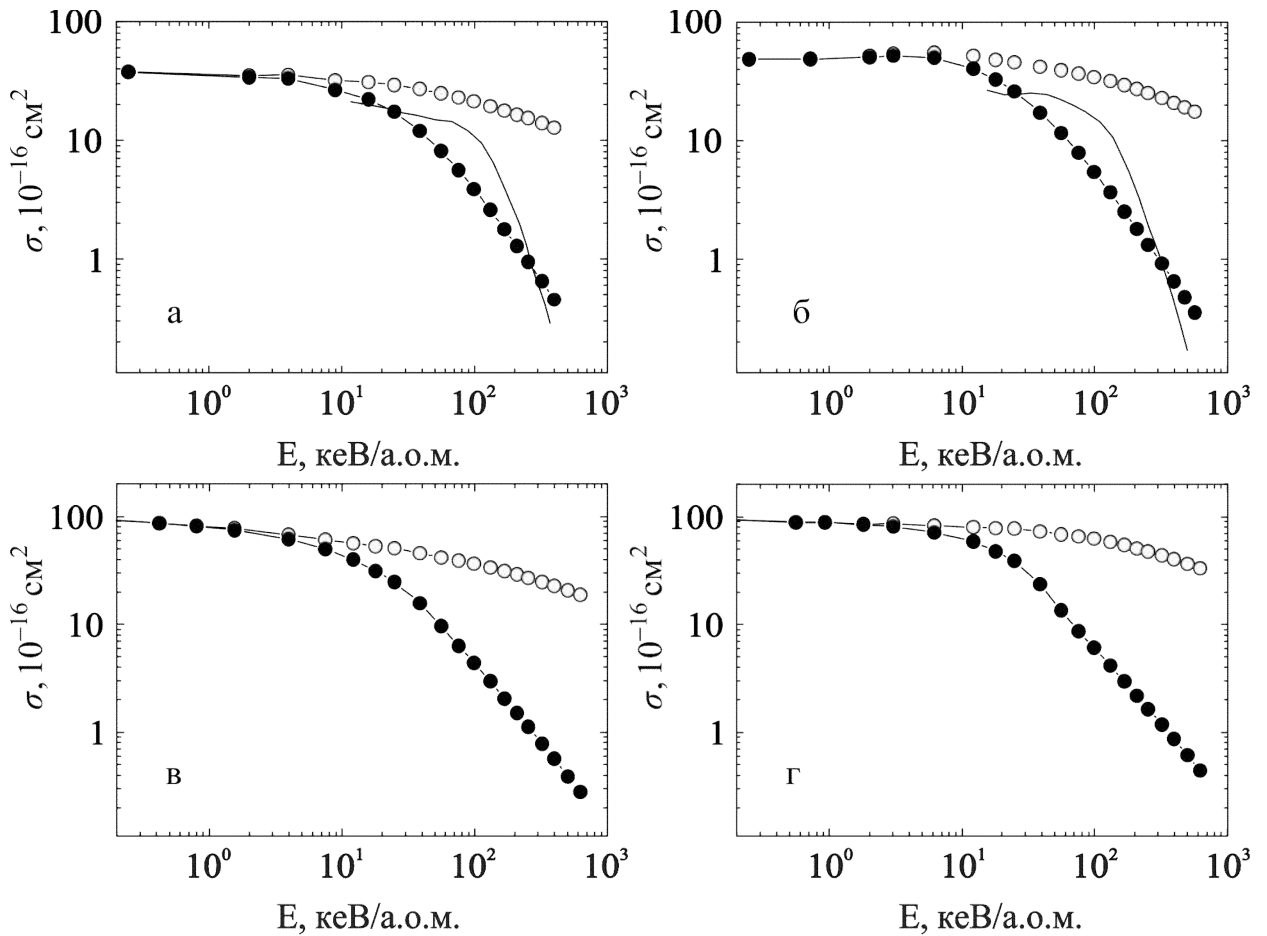


Рис. 3.10. Повні перерізи перезарядки при зіткненні  $H_2 + Ar^{q+}$ : а)  $q=6$ ; б)  $q=8$ ; в)  $q=14$ ; г)  $q=16$ . Теоретичні обчислення: ● – з урахуванням ЕТФ, ○ – без урахування ЕТФ. Суцільні криві – обчислення [152] для системи  $H_2 + Z$  ( $Z = 6, 8$ ).

На рисунках 3.11 і 3.12 представлені графіки обчислених ймовірностей переходів  $P(b)$ , помножених на  $b$ , як функції прицільного параметра  $b$ , для захоплення електрона в  $n$ -оболонку іонів  $Ar^{8+}$  і  $Ar^{16+}$ . Із цих рисунків видно, що основний внесок у перерізи перезарядки дають периферійні зіткнення з великими прицільними параметрами  $b \geq 4$  а.о., що слугує додатковим обґрунтуванням застосовності асимптотичного методу у досліджуваних в дисертаційній роботі задачах.

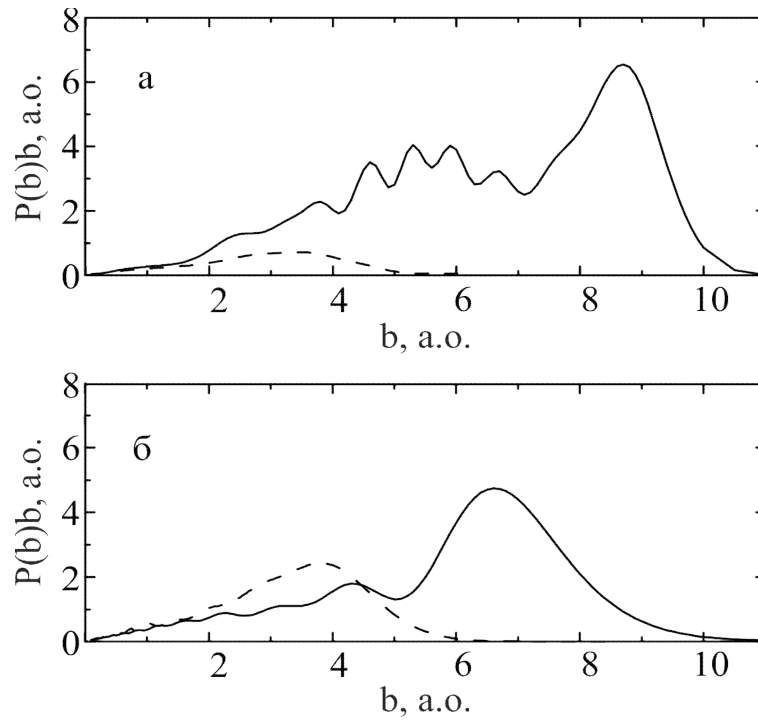


Рис. 3.11. Залежність  $P(b)b$  від прицільного параметру  $b$  для електронного захоплення у стани  $Ar^{7+}$ :  $n = 4$  – штрихована крива,  $n = 5$  – суцільна крива. Відносна енергія зіткнення: а)  $E=0,716$  кеВ/а.о.м., б)  $E=12,147$  кеВ/а.о.м.

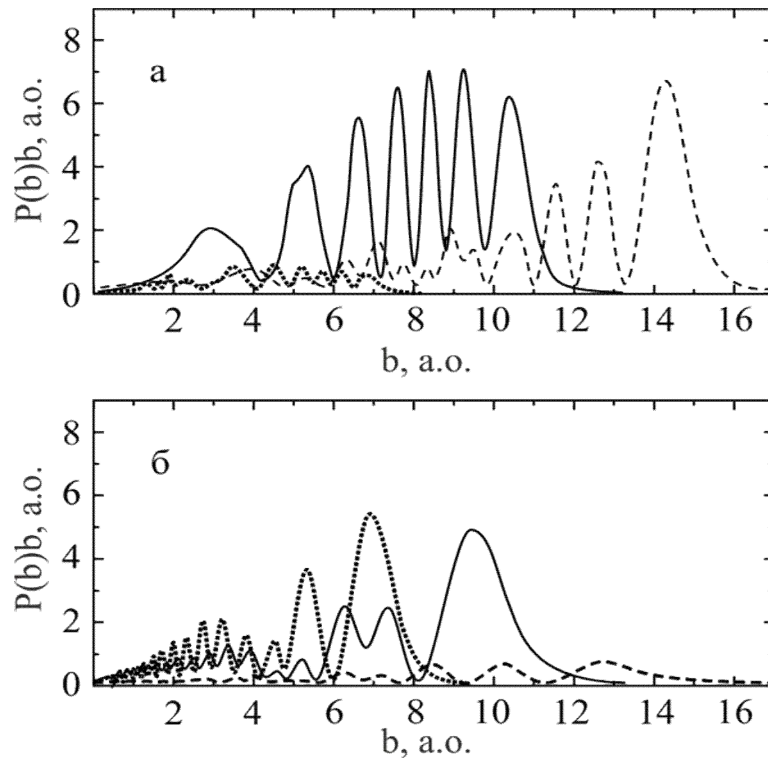
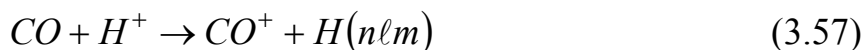


Рис. 3.12. Залежність  $P(b)b$  від прицільного параметру  $b$  для електронного захоплення у стани  $Ar^{15+}$  [29]:  $n = 7$  – штрихована крива,  $n = 8$  – суцільна крива,  $n = 9$  – пунктирна крива. Відносна енергія зіткнення:  
а)  $E=1,55$  кеВ/а.о.м., б)  $E=12,147$  кеВ/а.о.м.

Перш, ніж перейти до аналізу розрахунку перерізів одноелектронної перезарядки у повільних зіткненнях іонів  $H^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{2+}$  з полярними молекулами  $CO$  та  $C_3H_8$ , зауважимо наступне. Незважаючи на те, що процеси електронного захоплення у повільних зіткненнях атомних іонів з полярними молекулами експериментально досліджувалися у багатьох працях, результати по перерізам, зокрема для молекул, що містять вуглець, є наразі фрагментарними і часто не узгоджуються між собою. З огляду на це, об'єктами наших теоретичних досліджень стали низькоенергетичні процеси перезарядки у повільних зіткненнях атомних іонів  $H^+$ ,  $B^{2+}(1s^2 2s)$  і  $Be^{2+}(1s^2)$  з полярними молекулами  $CO$  та  $C_3H_8$ .

Динамічна частина задачі про повільні зіткнення іонів з полярними молекулами була розглянута у методі прицільного параметру для прямолінійних траєкторій із використанням одержаного представлення (3.30), (3.31) для потенціалу обмінної взаємодії. Методику обчислення перерізів одноелектронного захоплення детально описано вище у даному підрозділі. Стандартну систему рівнянь сильного зв'язку (диви формулу (3.38)) було розв'язано для фіксованих орієнтацій дипольного моменту  $\vec{d}$ , що визначається двома кутами  $\alpha'$  ( $0 \leq \alpha' \leq 2\pi$ ) і  $\beta'$  ( $0 \leq \beta' \leq \pi$ ) (див. рис. 3.1). Одержані перерізи  $\sigma(\alpha', \beta')$  усереднювалися за різними орієнтаціями вектора дипольного моменту  $\vec{d}$ . Для виконання вказаної процедури усереднення було виконано розрахунки  $\sigma(\alpha', \beta')$  при 20 різних значеннях кута  $\alpha'$  для кожного із 8 значень кута  $\beta'$  (загалом 160 унікальних орієнтацій вектора  $\vec{d}$  при фіксованому значенні швидкості зіткнення). Нижче представлено результати обчислень як усереднених перерізів, так і повних перерізів як функції полярного кута  $\beta'$  між вектором відносної швидкості та напрямком  $\vec{d}$  (див. рис. 3.1).

Реакція одноелектронного захоплення при повільних зіткненнях



розробленого у дисертаційній роботі методу досліджень процесів перезарядки за участю полярних молекул. При обчисленні перерізів реакції (3.57) базисний набір включав початковий канал  $CO + H^+$  та 6 нижніх електронних станів квазімолекули  $CO^+ + H(n\ell, m = 0)$ . Електронні характеристики полярної молекули  $CO(1\Sigma^+)$  були розраховані за допомогою програмного пакету квантово-хімічних розрахунків ORCA [153]. Рівноважна міжатомна відстань  $r_0$  в молекулі  $CO(1\Sigma^+)$  була обчислена шляхом оптимізації геометрії молекули з використанням наближення B3LYP для гібридного функціоналу. Обчислене значення рівноважної відстані виявилось рівним  $r_0 = 1,128 \text{ \AA} = 2,132 \text{ a.o.}$ , що співпадає з експериментальним значенням  $r_0$  із [154]. Реакцію (3.57) будемо розглядати при швидкостях відносного руху важких частинок  $v \leq 1 \text{ a.o.}$  При цьому вважаємо, що міжатомна відстань в молекулі  $CO$  протягом зіткнення суттєво не змінюється, тому електронні характеристики катіонів  $CO^+(2\Sigma^+)$  обчислимо при тій же рівноважній відстані  $r_0$ , що і для нейтральної молекули  $CO$  (зауважимо, що експериментальне значення рівноважної відстані для  $CO^+(2\Sigma^+)$  дорівнює [154]:  $r_0 = 1,115 \text{ \AA} = 2,101 \text{ a.o.}$ ). Електронну енергію молекули  $CO$  і дипольний момент катіона  $CO^+$  було розраховано за допомогою пакету програм ORCA [153] методом зв'язаних кластерів CCSD(T) з використанням базису QZVP. Для енергії зв'язку  $E_{1a}$  зовнішнього електрона молекули  $CO$  одержано значення  $E_{1a} = -14,014 \text{ eV}$ , а для дипольного моменту  $d_1$  катіону  $CO^+$  –  $d_1 = 3,0627 D = 1,204 \text{ a.o.}$  ( $1 D = 0,393 \text{ a.o.}$ ). Щоб знайти коефіцієнти розкладу  $a_{L\ell}^m(d_i)$  ( $i = 1, 2$ ) дипольно-сферичних функцій за сферичними функціями (2.45), необхідно розв'язати систему тричленних рекурентних співвідношень (2.46). Для обчислення власних значень  $\eta_{Lm}$  (див. формулу (2.40)) перепишемо рекурентні співвідношення (2.45) у такій формі:

$$2dP_\ell^m a_{L\ell-1}^m + (Q_\ell - \eta) a_{L\ell}^m + 2dR_\ell^m a_{L\ell+1}^m = 0, \quad (3.58)$$

де  $d$  - дипольний момент відповідного молекулярного іона, а коефіцієнти  $P_\ell^m$ ,  $Q_\ell$ , і  $R_\ell^m$  визначаються із співставлення виразів (3.58) та (2.45).

Власні значення  $\eta$  знайдемо із умови рівності нулю визначника системи (3.58), утвореного із коефіцієнтів при  $a_{L\mu}^m$ :

$$\text{Det}[A_n] = 0. \quad (3.59)$$

Квадратна матриця  $A_n$  порядку  $n$  має таку структуру:

$$A_n = \begin{pmatrix} Q_0 - \eta & \beta R_0^m & \dots & 0 & 0 \\ \beta P_1^m & Q_1 - \eta & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta P_2^m & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \beta R_{n-2}^m & 0 \\ 0 & 0 & \dots & Q_{n-1} - \eta & \beta R_{n-1}^m \\ 0 & 0 & \dots & \beta P_n^m & Q_n - \eta \end{pmatrix}.$$

При заданому значенні  $m$  алгебраїчне рівняння (3.59) має  $n$  розв'язків для власних значень  $\eta$ , які нумеруємо індексом  $L$ . У наших обчисленнях значення  $n$  бралось рівним  $n = 10$ , що забезпечувало достатню точність (до 10 – 14 значущих цифр) для перших п'яти власних значень  $\eta \equiv \eta_{Lm}(d)$  при кожному фіксованому  $m$ .

Переходячи до обчислення кутових коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m$ , зазначимо, що в системі рекурентних рівнянь (3.58) індекс  $\ell$  набуває значень, починаючи із  $\ell_0 = m$  і досягаючи великих цілих значень  $\ell_{\max} + m$ , достатніх для забезпечення необхідної точності чисельних розрахунків. Оскільки абсолютні значення коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m$  спадають достатньо швидко, у наших розрахунках ми брали  $\ell_{\max} = 8$ . Для практичної реалізації процедури обчислення кутових коефіцієнтів необхідно також задати початкове значення  $a_{L\ell_0-1}^m$ . Згідно із загальним методом чисельного розв'язання рекурентних рівнянь (див. [155]) ми брали значення  $a_{L\ell_0-1}^m = 0$  і утримували лише спадні (за абсолютним значенням) коефіцієнти  $a_{L\ell}^m$ . Кутові коефіцієнти  $a_{L\ell}^m(d_1)$  для значень  $m = 0, 1, 2, 3$ , одержані шляхом розв'язання відповідних рекурентних рівнянь (2.45), при-

ведені у табл. 3.2 (від'ємні числа в круглих дужках тут і нижче означають степінь 10, на яку треба помножити відповідні дані в таблиці).

Таблиця 3.2.

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^m(d_1)$  розкладу дипольно-сферичних функцій для іону  $CO^+$

$\ell$	$a_{1\ell}^0$	$a_{2\ell}^0$	$a_{3\ell}^0$	$a_{4\ell}^0$
0	+0.87390	+0.48140	+0.06744	+2.8355(-3)
1	-0.47784	+0.82525	+0.30003	+0.02477
2	+0.08889	-0.29296	+0.93093	+0.19871
3	-8.498(-3)	+0.03720	-0.19626	+0.96836
4	+4.9460(-4)	-2.550(-3)	+0.01714	-0.14857
5	-1.9340(-5)	+1.1106(-4)	-8.6509(-4)	+9.982(-3)
6	0	0	+2.89730(-5)	-4.006(-4)
$\ell$	$a_{1\ell}^1$	$a_{2\ell}^1$	$a_{3\ell}^1$	$a_{4\ell}^1$
1	+0.96794	+0.25038	+0.01993	+7.013(-4)
2	-0.24960	+0.95001	+0.18720	+0.01182
3	+0.02798	-0.18588	+0.97147	+0.14444
4	-1.791(-3)	+0.015623	-0.14395	+0.98250
5	+7.468(-5)	-7.697(-4)	+9.467(-3)	-0.11681
6	0	+2.536(-5)	-3.744(-4)	+6.302(-3)
7	0	0	+1.011(-5)	-2.081(-4)

На рис. 3.13 представлено результати наших обчислень повного перерізу реакції (3.57) у порівнянні із експериментальними даними [142, 156-163]. На цьому ж рисунку приведені теоретичні результати праці [156], одержані у методі молекулярних орбіталей, а також результати обчислення перерізу за формулою Олсона [164]. Як видно із рис. 3.13, результати наших теоретичних обчислень перерізу одноелектронного захоплення (3.57) добре узгоджуються з наявними експериментальними даними, а також із результатами обчислень методом МО [156] у широкому діапазоні енергії зіткнення. Як показують наші розрахунки, залежність перерізу реакції (3.57) від кута орієнтації дипольного моменту  $\vec{d}$  відносно напрямку швидкості налітаючого іона є несуттєвою.

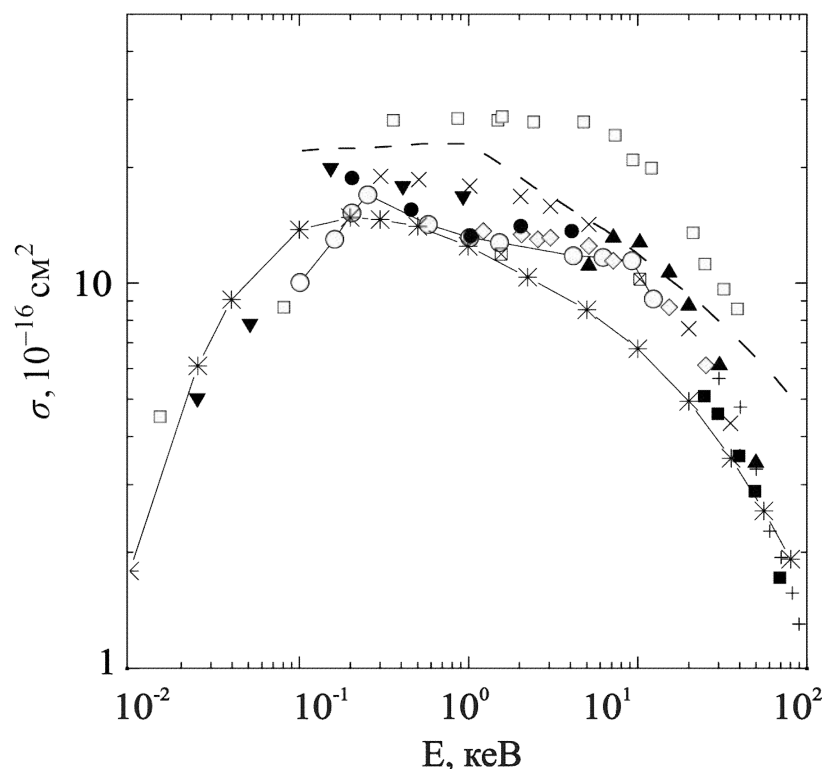
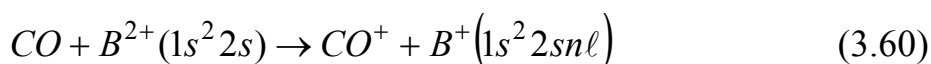


Рис. 3.13. Повний переріз перезарядки (3.57). Теорія: \* – наші розрахунки; ○ – обчислення методом МО [156]; - - - обчислення [164]. Експериментальні дані: ● – [156]; □ – [157]; ▼ – [142]; ◇ – [158]; × – [159]; ▲ – [160]; ⊠ – [161]; ■ – [162]; + – [163].

При розрахунках перерізів одноелектронного захоплення у реакції



систему  $CO + B^{2+}(1s^2 2s)$  розглядаємо у двоелектронному наближенні (активний електрон молекули  $CO$  та  $2s$  електрон атомарного залишку) із належним чином симетризованими хвильовими функціями початкового та кінцевого станів. У нерелятивістському наближенні повний спін системи зберігається, що дозволяє при розрахунку перерізів розв'язувати системи рівнянь сильного зв'язку (3.38) окремо для синглетних та триплетних станів. Загалом, базисний набір включав 5 синглетних станів (початковий стан системи  $CO + B^{2+}(1s^2 2s)$  та кінцеві стани іона  $B^+[2s^2, 2s2p, 2s3s, 2s3p]$ ) і 4 триплетні стани (початковий стан та кінцеві стани іона  $B^+[2s2p, 2s3s, 2s3p]$ ). Повний

переріз був одержаний як сума синглетного і триплетного перерізу відповідно із ваговими коефіцієнтами  $1/4$  та  $3/4$ . Результати обчислення перерізів перезарядки (3.60) приведено на рисунку 3.14 у порівнянні із експериментальними даними [165]. Як видно, обчислений нами повний переріз реакції (3.60) добре узгоджується з одержаним експериментальним перерізом [165]. При малих енергіях зіткнення ( $< 0,5$  кеВ/а.о.м.) домінуючим є захоплення електрона у триплетні стани іона  $B^+[2s2p, 2s3s, 2s3p]$ .

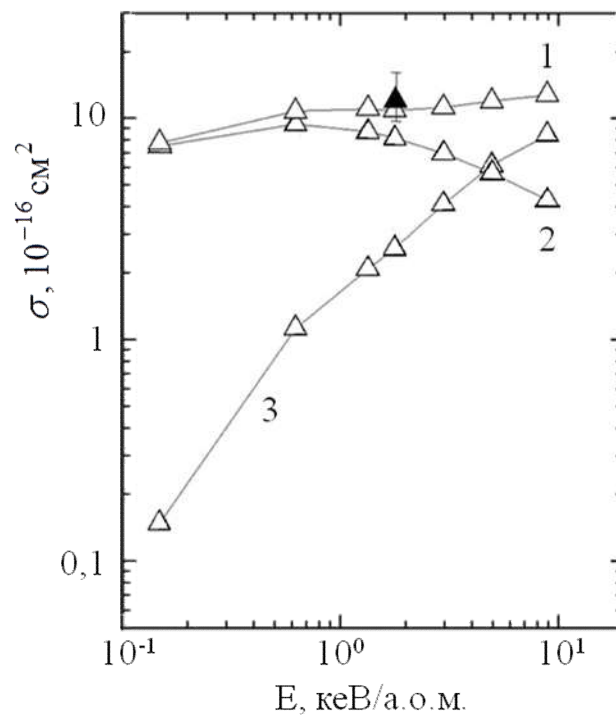
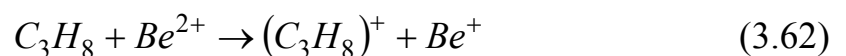
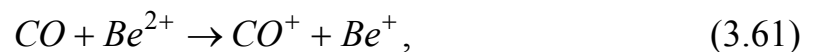


Рис. 3.14. Перерізи перезарядки (3.60). Теорія: 1 – повний переріз, 2 – переріз захоплення у триплетний стан, 3 – переріз захоплення у синглетний стан.

Експериментальні дані:  $\blacktriangle$  – [165].

#### Реакції



відбуваються без зміни електронного стану  $^1S$  іонного залишку  $Be^{2+}(1s^2)$ , тому квазімолекулярні системи  $(C_3H_8Be)^{2+}$  та  $(COBe)^{2+}$  розглядаємо у одно-

електронному наближенні із замороженими іонним і молекулярними  $C_3H_8^+$  та  $CO^+$  остовами. Дипольний момент молекулярного іону  $C_3H_8^+$  був обчислений за допомогою алгоритму [166]):  $d[C_3H_8^+] = 1,44 D = 0,566 a.o.$  У наших обчисленнях повних перерізів методом сильного зв'язку було враховано початковий канал реакції  $M + Be^{2+}$  та 6 нижніх кінцевих електронних станів  $M^+ + Be^+(1s^2 n\ell, m=0)$  (тут позначено  $M = CO, C_3H_8$ ). Обчислені повні та парціальні перерізи процесів одноелектронного захоплення (3.61), (3.62) у порівнянні із експериментальними даними [30], [165] приведено відповідно на рисунках 3.15 та 3.16. Розрахований переріз перезарядки (3.61) добре узгоджується з експериментальним перерізом [30]. Результати обчислень парціальних перерізів показали, що домінуючим є захоплення електрона у  $2s$ -стан іона  $Be^+(2s)$ .

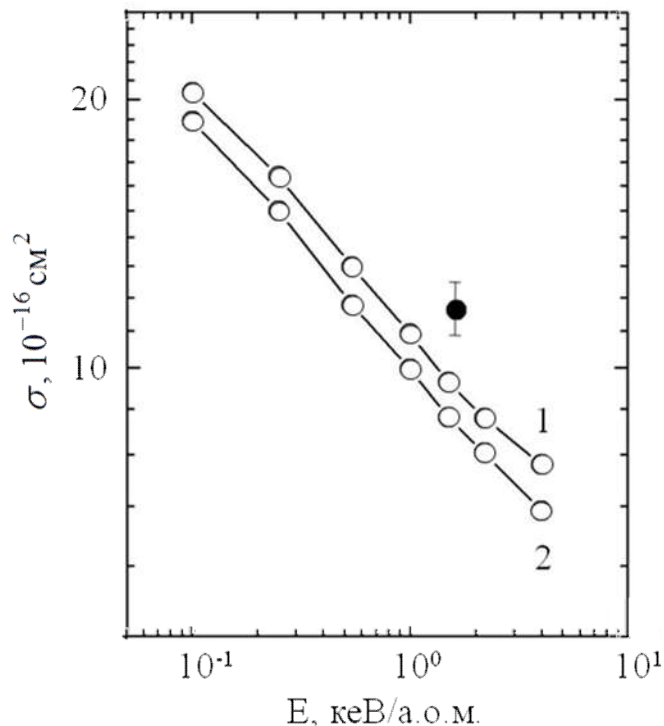


Рис. 3.15. Перерізи реакції (3.61). Теорія: 1 – повний переріз; 2 – парціальний переріз заселення основного стану  $Be^+(2s)$ . Експериментальні дані: ● – [30].

Для процесу (3.62) теоретичні результати по повному перерізу, одержані в дисертаційній роботі, в цілому відтворюють енергетичну залежність експериментальних даних із роботи [165], але перевищують їх приблизно на 15% (див. рис. 3.16). Результати наших розрахунків вказують на те, що у реакції (3.62) з найбільшою імовірністю відбувається захоплення електронів у 2s- та 2p-стани іона  $Be^+(2\ell)$ .

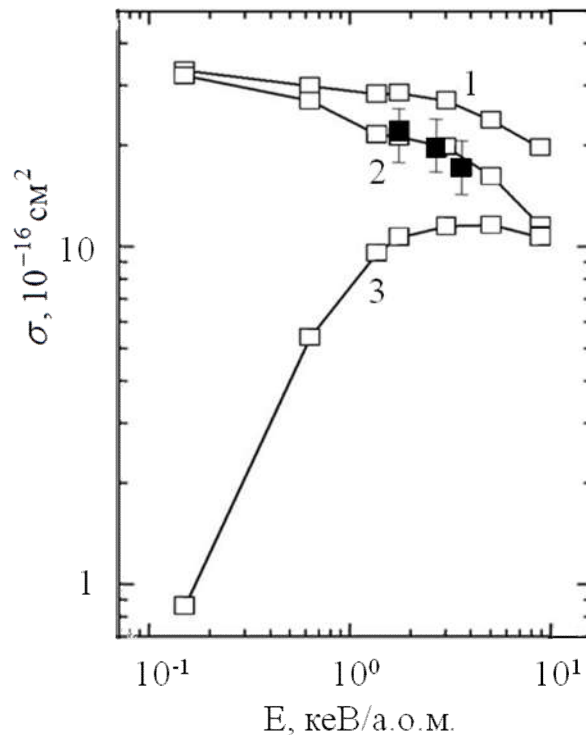


Рис. 3.16. Перерізи перезарядки (3.62). Теорія: 1 – повний переріз; 2 – парціальні перерізи перезарядки у іонні стани  $Be^+(2s)$ ; 3 – парціальні перерізи перезарядки у іонні стани  $Be^+(2p)$  – 3. Експериментальні дані: ■ – [165].

На рисунку 3.17 представлені результати розрахунку перерізів реакцій перезарядки  $CO + B^{2+}$  і  $C_3H_8 + Be^{2+}$  як функції енергії зіткнення і кута  $\beta'$  орієнтацій дипольних моментів. Як видно з рисунку, перерізи реакцій  $B^{2+} + CO \rightarrow B^+ + CO^+$  і  $Be^{2+} + C_3H_8 \rightarrow Be^+ + C_3H_8^+$  доволі сильно залежать

від орієнтації дипольних моментів молекулярних іонів  $CO^+$  і  $C_3H_8^+$  відносно напрямку швидкості налітаючих іонів  $B^{2+}$  і  $Be^{2+}$ .

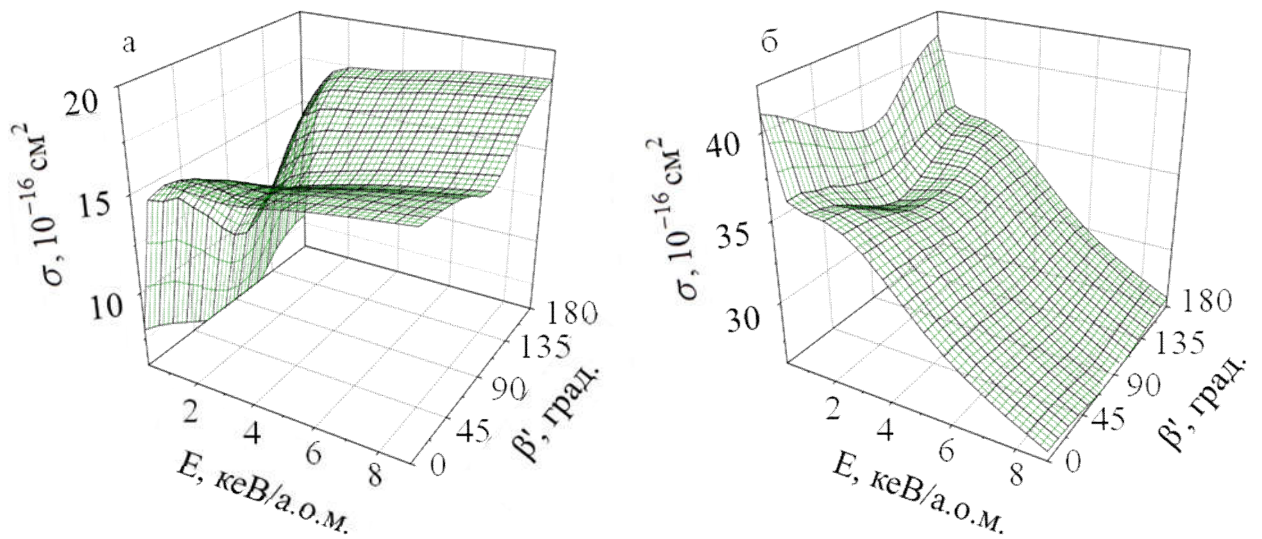


Рис. 3.17. Повні перерізи перезарядки в залежності від енергії зіткнення  $E$  і кута орієнтації  $\beta'$  для реакцій: а)  $CO + B^{2+}$ ; б)  $C_3H_8 + Be^{2+}$ .

### 3.5 Висновки до розділу 3

У розділі 3 в рамках квазікласичного підходу отримано аналітичні вирази для потенціалів обмінної взаємодії  $\Delta E(R)$  багатозарядного іона з полярною та двоатомною гомоядерною молекулами, а також дипольно-зв'язаним аніоном при великих відстанях  $R > R_0$  між партнерами по зіткненням. При цьому величина  $\Delta E(R)$  виражається через відомі параметри молекули і багатозарядного іону: заряд іону  $Z_b$ , енергію зв'язку електрона в молекулі  $E_a^{(0)} = -1/2n_a^2$ , орбітальний момент електрона в багатозарядному іоні та його проекцію на міжцентрову вісь.

Показано, що у випадку взаємодії молекули з багатозарядним іоном можна виділити дві області відстаней між партнерами, де обмінний потенціал  $\Delta E(R)$  описується двома різними функціями від  $R$ . Так, в області, де  $R \gg 2n_a^2 Z_b$ , одержана нами формула (3.10) для обмінної взаємодії переходить у граничний вираз (3.14), який може бути отриманий в рамках відомої асимптотичної теорії Ландау-Херрінга. Проте, у важливій для перезарядки проміжній області, де  $R_0 < R < 2n_a^2 Z_b$ , згадана асимптотична теорія Ландау-Херрінга незастосовна. У той же час одержана в дисертаційній роботі квазікласична формула правильно описує обмінну взаємодію як у проміжній області, так і в асимптотичній границі  $R \gg 2n_a^2 Z_b$ .

За допомогою отриманих виразів для  $\Delta E(R)$  розраховано парціальні та повні перерізи процесів одноелектронного захоплення при повільних зіткненнях іонів  $H^+$ ,  $B^{2+}$  та  $Be^{2+}$  з полярними молекулами  $CO$  і  $C_3H_8$ , а також іонів  $H^+$  та  $Ar^{q+}$  ( $q = 6, 8, 14, 16$ ) з молекулами водню  $H_2$ . Показано, що для перезарядки молекули  $H_2$  на багатозарядних іонах  $Ar^{14+}$  та  $Ar^{16+}$  у інтервалі енергій зіткнення  $100 \text{ eV/a.o.m.} \leq E \leq 2 \text{ keV/a.o.m.}$  асимптотична теорія Ландау-Херрінга дає суттєво занижені величини повних перерізів у порівнянні з експериментальними даними [148], [149] та результатами наших розрахунків з використанням квазікласичних формул для потенціалів обмінної

взаємодії  $\Delta E(R)$ . Встановлено, що в реакції  $CO + Be^{2+} \rightarrow CO^+ + Be^+$  найбільш імовірним є захоплення електрона в основний  $2s$ -стан іона  $Be^+$ , а для системи  $C_3H_8 + Be^{2+}$  – у  $2s$ - та  $2p$ -стани іона  $Be^+$ . Виявлено сильну залежність перерізів реакцій  $CO + B^{2+} \rightarrow CO^+ + B^+$  і  $C_3H_8 + Be^{2+} \rightarrow (C_3H_8)^+ + Be^+$  від орієнтації дипольних моментів катіонів  $CO^+$  і  $C_3H_8^+$  відносно напрямку швидкості налітаючих іонів. Теоретичні значення перерізів у зіткненнях  $CO + B^{2+}$ ,  $CO + Be^{2+}$  та  $C_3H_8 + Be^{2+}$  розраховано вперше.

## РОЗДІЛ 4

### АСИМПТОТИЧНА ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ДВОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИ ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ ПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ З АТОМНИМИ ТА МОЛЕКУЛЯРНИМИ ІОНАМИ

#### 4.1 Вступ до розділу 4

У цьому розділі розвинено квазікласичний варіант асимптотичної теорії для обчислення потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії, що характеризують двоелектронні процеси з перерозподілом при повільних зіткненнях полярних молекул  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з атомними  $B^{Z_b+}$  та молекулярними іонами  $B_p^{Z_b+}$ . Достатньо великі перерізи ( $\sim 10^{-17} - 10^{-16}$  см<sup>2</sup>) таких процесів свідчать про те, що їх динаміка визначається переважно великими відстанями  $R$  між партнерами по зіткненню у порівнянні із характерними розмірами частинок  $A_p^{(Z_a-2)+}$  і  $B^{Z_b+}$ . Ця обставина дозволяє коректно застосовувати асимптотичні методи для побудови послідовної теорії вказаних двоелектронних процесів.

Зазначимо, що процеси обміну двома, чи більшим числом електронів при іон-атомних зіткненнях вже тривалий час є об'єктами інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень, основні результати яких викладені у багаточисленних наукових працях. Серед них слід відмітити, насамперед, огляди [14,15], монографії [8,12,167,168], а також оригінальні статті з експериментального [89,90,169] та теоретичного [83,86,88,90,91,93] вивчення різноманітних двоелектронних процесів з перерозподілом у повільних зіткненнях багатозарядних іонів з атомами.

Оскільки при повільних зіткненнях перерізи реакцій двоелектронного захоплення, як правило, менші, ніж перерізи одноелектронної перезарядки, то на початковому етапі теоретичних досліджень припускалось, що домінуючий внесок у переріз двоелектронного обміну роблять два послідовні одноелектронні переходи у одному акті зіткнення, а ймовірність реакції можна виразити в термінах ймовірностей одноелектронних переходів. Проте, як зго-

дом було встановлено у експериментах [89,90], у деяких реакціях двоелектронне захоплення домінує над одноелектронним. Прикладом є реакція двоелектронної перезарядки  $He + C^{4+} \rightarrow He^{2+} + C^{2+}$ , яка експериментально і теоретично досліджувалася у роботах [86,89-91]. Так, експериментально було встановлено [89,90], що зі зменшенням швидкості зіткнення в області  $v \leq 10^8$  см/с переріз двоелектронного обміну  $\sigma^{(42)}$  при зіткненні іонів  $C^{4+}$  з атомами  $He$  зростає і виявляється набагато більшим перерізу одноелектронного обміну  $\sigma^{(43)}$ . У теоретичних працях [86,90,91] було з'ясовано, що динаміка цієї реакції визначається перетином двоелектронних термів початкового  $(He + C^{4+})$  та кінцевого  $(He^{2+} + C^{2+})$  станів квазімолекули  $(HeC)^{4+}$  при між'ядерній відстані  $R_c \approx 3,3$  а.о., тоді як одноелектронні терми перетинаються при менших між'ядерних відстанях. Це призводить до того, що при  $v \leq 10^8$  см/с основний внесок у переріз двоелектронного захоплення робить прямий одноступінчатий механізм.

Таким чином, динаміка двоелектронних процесів, взагалі кажучи, може визначатися різними механізмами електронних переходів, які не обмежуються лише послідовними одноелектронними переходами. Якраз одним із принципових результатів досліджень іон-атомних зіткнень і стало розуміння того, що двоелектронні процеси відбуваються завдяки міжелектронним кореляціям, тоді як для одноелектронних процесів роль міжелектронних кореляцій несуттєва [168]. Тому дослідження двоелектронних процесів з перерозподілом вимагає розробки нових евристичних теоретичних методів, які суттєво відрізняються від тих, що ґрунтуються на одноелектронному наближенні.

Всебічне і ґрунтовне теоретичне вивчення двоелектронних зарядово-обмінних реакцій при взаємодії іонів з атомами створило необхідні передумови для дослідження двоелектронних процесів з перерозподілом у повільних іон-молекулярних зіткненнях. Серед них особливо цікавими є процеси одно- та двоелектронної перезарядки за участю полярних молекул, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей неполярних молекул. Для за-

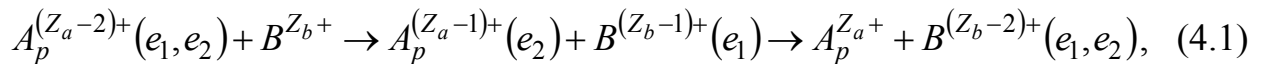
рядово-обмінних реакцій за участю полярних молекул характерною є просторова анізотропія міжчастинкової взаємодії, викликана наявністю в полярних молекулах власного сталого дипольного моменту. Вказана анізотропія суттєво впливає на динаміку процесів з перерозподілом при повільних зіткненнях багатозарядних іонів з полярними молекулами і потребує детального вивчення.

У даному розділі розвинено асимптотичну теорію для описання основних двоелектронних процесів, які мають місце у дискретному спектрі системи  $(A_p B_p)^{(Z_a + Z_b - 2)+}$  – прямої та постадійної двоелектронної перезарядки.

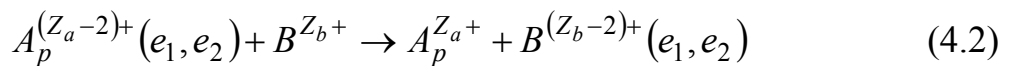
У розділі 4 прийнятий такий порядок викладення матеріалу. Підрозділ 4.2 присвячений дослідженню асимптотики матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії у повільних іон-молекулярних зіткненнях. Досліджено загальну структуру матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з багатозарядним іоном та з'ясовано основні механізми двоелектронних переходів, що відповідають за пряме та постадійне двоелектронне захоплення. Одержано замкнуті аналітичні представлення для матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії, що визначають процеси прямої та постадійної двоелектронної перезарядки. На їх основі у підрозділі 4.3 проведено чисельні розрахунки енергії двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}(R)$  у процесі подвійної перезарядки  $N^{3+} + HF \rightarrow N^+ + HF^{2+}$ . У підрозділі 4.4 квазікласичний метод побудови потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії поширено на випадок взаємодії полярних молекул з двозарядними катіонами. Розраховано перерізи резонансної двоелектронної перезарядки при повільних зіткненнях  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$ .

## 4.2 Двоелектронна обмінна взаємодія багатозарядного іона з полярною молекулою

У підрозділі 4.1 зазначалося, що процес двоелектронного захоплення при повільних зіткненнях багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$  з полярною молекулою  $A_p^{(Z_a-2)+}$  може здійснюватися як у результаті двох послідовних незалежних одноелектронних переходів в одному акті зіткнення



так і шляхом одночасного переходу двох електронів від молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  до іона  $B^{Z_b+}$  в околі точки квазіперетину двоелектронних термів початкового  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$  та кінцевого  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  квазімолекулярних станів:

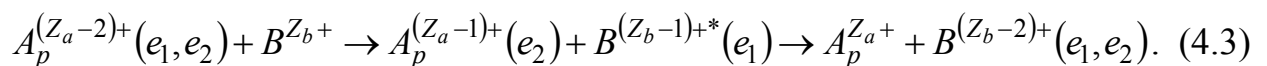


( $Z_a$  і  $Z_b$  – ефективні заряди відповідно молекулярного залишку  $A_p^{Z_a+}$  та іона  $B^{Z_b+}$ ). Така загальна форма запису реакцій (4.1) та (4.2) дозволяє охопити випадки як нейтральної полярної молекули  $A$  ( $Z_a = 2$ ), так і її катіона  $A^+$  ( $Z_a = 3$ ), а також дипольно-зв'язаного аніона  $A^-$  ( $Z_a = 1$ ).

У випадку реалізації двоелектронного обміну шляхом двох послідовних одноелектронних переходів (4.1) початковий та кінцевий квазімолекулярні стани зв'язані через дві проміжні одноелектронні сильно взаємодіючі конфігурації у двох областях сильного неадіабатичного зв'язку. Хоча цей механізм визначає перебіг двоелектронних процесів у багатьох квазімолекулярних системах, з теоретичної точки зору він менш цікавий, ніж прямий двоелектронний обмін (4.2), оскільки динаміка послідовних одноелектронних переходів наразі вивчена достатньо повно. Матричні елементи одноелектронної обмінної взаємодії, що визначають реакцію (4.1), можна обчислити методом, розвиненим у попередньому розділі. У той же час, одноступеневий двоелектронний процес (4.2) має чисто кореляційний характер – одночасний перехід

двох електронів у такому процесі здійснюється внаслідок корельованої двоелектронної обмінної взаємодії.

Якщо захоплення електрона в реакції (4.1) призводить до утворення збудженого стану іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ , то можуть відкриватися додаткові канали реакції двоелектронної перезарядки. Дійсно, електронний терм початкової конфігурації  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ , взагалі кажучи, може перетинатися з термами збуджених станів квазімолекулярної системи  $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{(Z_b-1)+*}$ . Наявність таких квазіперетинів може призвести до того, що при зближенні молекули з багатозарядним іоном раніше відбудеться захоплення одного електрона у збуджений стан іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ . Оскільки такий процес має, як правило, більший переріз, ніж пряме двоелектронне захоплення (4.2), то цей факт, здавалося б, закриває канал прямого двоелектронного обміну (4.2) тим сильніше, чим з більшою ймовірністю відбувається захоплення електрона у збуджений стан іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ . Проте, така ситуація не завжди має місце. Наприклад, якщо дозволений дипольний перехід (або переходи вищої мультипольності)  $B^{(Z_b-1)+*} \rightarrow B^{(Z_b-1)+}$ , то в подальшому стають можливими двоелектронні процеси, у яких “активні” електрони, обмінюючись енергією, здійснюють наступні переходи: збуджений електрон  $e_1$  іона  $B^{(Z_b-1)+*}$  переходить в основний стан  $B^{(Z_b-1)+}$ , а інший електрон  $e_2$ , за рахунок міжелектронної взаємодії, захоплюється з основного стану молекулярного іона  $A^{(Z_a-1)+}$  на зовнішню орбіту частинки  $B^{(Z_b-2)+}$ . Вказану послідовність електронних переходів, що відбуваються впродовж одного акту зіткнення, можна подати у такому вигляді:



Така двоступенева реакція включає одноелектронну обмінну взаємодію на першій стадії і корельовану двоелектронну обмінну взаємодію – на другій.

Дослідимо асимптотику електронної частини двоелектронного обмінного матричного елемента  $H_{ab}$ , який визначає процес прямого захоплення двох електронів при повільних зіткненнях полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з багатозарядним іоном  $B^{Z_b+}$  виду (4.2). Будемо враховувати тільки нижні електронні стани квазімолекулярної системи  $(A_p B)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ , які корелюють при асимптотичних відстанях  $R$  з незбудженими електронними станами ізольованих частинок  $A_p^{(Z_a-2)+}$  і  $B^{(Z_b-2)+}$ . Вважаємо, що молекулярний  $A_p^{Z_a+}$  та іонний  $B^{Z_b+}$  кістяки містять замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення. Тоді задача зводиться до розгляду руху двох активних електронів у полі двох іонів: молекулярного –  $A_p^{Z_a+}$  і атомного –  $B^{Z_b+}$ . У рамках запровадженого двоелектронного наближення електронний гамільтоніан квазімолекули визначається виразом

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} + V_a(\vec{r}_{1a}) + V_a(\vec{r}_{2a}) + V_b(\vec{r}_{1b}) + V_b(\vec{r}_{2b}) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.4)$$

де  $\vec{r}_{ia}$  ( $\vec{r}_{ib}$ ) – радіус-вектор  $i$ -го електрона відносно центру мас  $A_p^{Z_a+}$  ( $B^{Z_b+}$ ) ( $i = 1, 2$ ) (див. рис. 4.1);  $\Delta_i$  – оператор Лапласа за координатами  $i$ -того електрона;  $r_{12}$  – відстань між електронами. Потенціали  $V_a(\vec{r}_{ia})$  і  $V_b(\vec{r}_{ib})$  взаємодії  $i$ -того електрона з іонними залишками відповідно  $A_p^{Z_a+}$  і  $B^{Z_b+}$  мають таку асимптотичну поведінку:

$$V_{a,b}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{Z_{a,b}}{r}. \quad (4.5)$$

Запровадимо системи координат  $\{x, y, z\}$  та  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  із спільним центром  $O$  у центрі мас полярної молекули, так, щоб вісь  $z$  була направлена уздовж вектора  $\vec{R}$ , а вісь  $\tilde{z}$  – уздовж дипольного моменту  $\vec{d}_1$  молекулярного залишку  $A_p^{(Z_a-1)+}$  (див. рис. 4.1). Зазначимо, що для досліджуваного тут процесу перезарядки полярної молекули на багатозарядному іоні під позначен-

ням молекулярного іону  $B_p^{Z_b^+}$  на рис. 4.1. розуміємо позначення  $B^{Z_b^+}$  для атомного іону; при цьому  $\vec{d}_{1b} = \vec{d}_{2b} = 0$ . Перехід від координатної системи  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  визначається трьома кутами Ейлера  $\alpha, \beta, \gamma$  [104]. Оскільки взаємна орієнтація координатних осей  $(\tilde{x}, x)$  та  $(\tilde{y}, y)$  заздалегідь не фіксована, зручно вибрати їх таким чином, щоб  $O\tilde{y} \parallel Oy$ . У цьому випадку  $\alpha = \gamma = 0$  і перехід від  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$  можна здійснити одним поворотом навколо осі  $O\tilde{y}$  (або  $Oy$ ) на кут  $\beta$ .

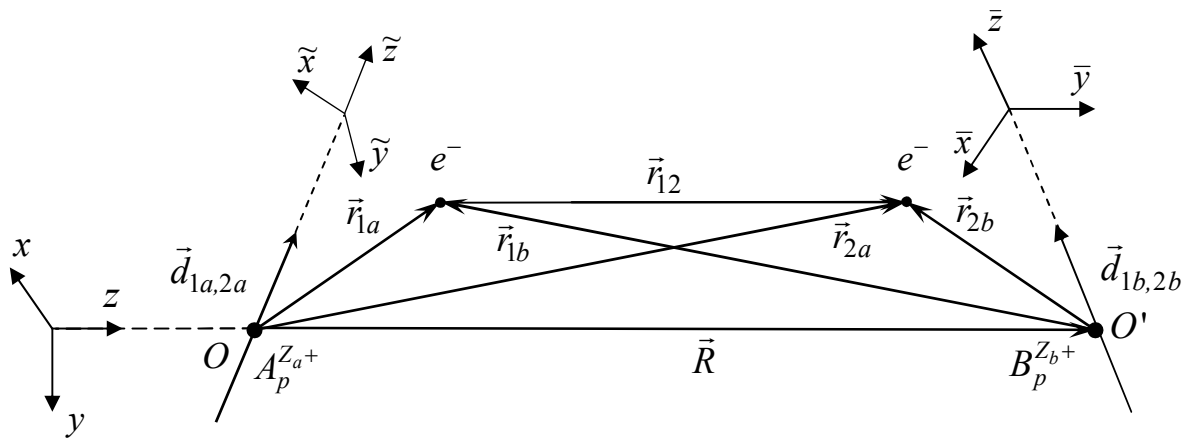


Рис. 4.1. Геометрія квазімолекули  $(A_p B_p)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ .

Позначимо через  $\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  і  $\Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  спотворені двоелектронні хвильові функції квазімолекули  $(AB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ , які центровані на частинках  $A_p^{(Z_a-2)+}$  та  $B^{(Z_b-2)+}$  і переходять при  $R \rightarrow \infty$  у хвильові функції відповідно початкового  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b^+}$  і кінцевого  $A_p^{Z_a^+} + B^{(Z_b-2)+}$  станів роз'єднаних частинок. Із цих функцій можна утворити власні хвильові функції електронного гамільтоніану  $\hat{H}$  (4.4):

$$\begin{aligned} \Psi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= a_1 \Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + a_2 \Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \\ \Psi_{II}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -a_2 \Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + a_1 \Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \end{aligned} \quad (4.6)$$

причому

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= E_I \Psi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \\ \hat{H}\Psi_{II}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= E_{II} \Psi_{II}(\vec{r}_1, \vec{r}_2),\end{aligned}\quad (4.7)$$

де  $E_I$ ,  $E_{II}$  – енергії відповідних власних станів взаємодіючих молекули та іона. Для спрощення вважатимемо, що при нескінченному віддаленні молекули та іона стани “ $a$ ” і “ $b$ ” не вироджені, тобто маємо лише два стани квазімолекули. Для параметрів, що входять у формули (4.6) і (4.14), стандартним чином можна одержати такі співвідношення (див. [3,11,118]):

$$a_{1,2} = \sqrt{1/2 \pm k / \sqrt{k^2 + \Delta^2}}, \quad (4.8)$$

$$E_{II} - E_I = \sqrt{k^2 + \Delta^2}, \quad (4.9)$$

де

$$k(R) = \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_a \rangle - \langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_b \rangle, \quad (4.10)$$

$$\Delta(R) = 2H_{ab}(R), \quad (4.11)$$

$$H_{ab}(R) = \langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_a \rangle - \langle \Psi_b | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_a \rangle. \quad (4.12)$$

Зазначимо, що відокремлення двох станів від решти можливе лише у випадку, коли енергії цих станів близькі, тобто

$$k \ll \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_a \rangle \approx \langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_b \rangle. \quad (4.13)$$

Величина  $\Delta(R)$  є потенціалом обмінної взаємодії; вона визначається перекриттям хвильових функцій, що відповідають локалізації електронів в околах різних іонних залишків.

Таким чином, основною нашою задачею є обчислення матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$ , відповідальних за двоелектронні процеси (4.2) та (4.3). Для цього, перш за все, знайдемо хвильову функцію  $\Psi_a$ , що описує електронну підсистему в початковому стані квазімолекули  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ . Позначимо через  $S_a$  сумарний спіновий момент виділеної електронної пари,  $M_{S_a}$  – його проекцію на вісь  $Oz$ , а  $m_{1a}$  та  $m_{2a}$  – проекції орбітальних моментів активних електронів на цю ж вісь. Тоді симе-

тризована двоелектронна хвильова функція  $\Psi_a$ , що описує електронну підсистему в початковому стані квазімолекули  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ , може бути записана у виді (у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ):

$$\Psi_a = \frac{1}{2^{1/2}} \left[ \Phi_{1a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) + (-1)^{S_a} \Phi_{2a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) \right] \chi_{S_a M_{S_a}}, \quad (4.14)$$

де  $\chi_{S_a M_{S_a}}$  – спінова двоелектронна функція,  $\Phi_{1a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2)$  і  $\Phi_{2a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) \equiv \Phi_{1a}(\tilde{r}_1 \leftrightarrow \tilde{r}_2)$  – двоелектронні координатні хвильові функції.

Перейдемо до побудови електронної хвильової функції кінцевого стану  $\Psi_b$ . Позначимо через  $\ell_{1b} m_{1b}$ ,  $\ell_{2b} m_{2b}$  орбітальні моменти і їх проєкції на міжцентрову вісь  $\vec{R}$  електронів, що беруть участь у перезарядці і центровані на іоні  $B^{Z_b+}$ . Нехай  $L_b$ ,  $S_b$  – їх повний орбітальний і спіновий моменти, а  $M_{L_b}$  і  $M_{S_b}$  – відповідні їм проєкції на вісь  $\vec{R}$ . Тоді хвильова функція  $\Psi_b$  у схемі  $LS$ -зв'язку має вид (у системі координат  $\{x, y, z\}$ ):

$$\Psi_b = \frac{1}{2^{1/2}} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \left[ \Phi_{1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^{S_b} \Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \chi_{S_b M_{S_b}}, \quad (4.15)$$

де  $C_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2}^{LM}$  – коефіцієнти Клебша-Гордона. Підставивши хвильові функції (4.14) і (4.15) у (4.12), одержимо:

$$H_{ab} = \frac{1}{2} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \left( (-1)^{S_b} H_{ab}^{(1)} + H_{ab}^{(2)} \right), \quad (4.16)$$

$$H_{ab}^{(1)} = \left\langle \Phi_{2b} | \hat{H}_{el} | \Phi_{1a} \right\rangle + \left\langle \Phi_{1b} | \hat{H}_{el} | \Phi_{2a} \right\rangle - \left\langle \Psi_a | \hat{H}_{el} | \Psi_a \right\rangle (S_{1b,2a} + S_{2b,1a}), \quad (4.17)$$

$$H_{ab}^{(2)} = \left\langle \Phi_{1b} | \hat{H}_{el} | \Phi_{1a} \right\rangle + \left\langle \Phi_{2b} | \hat{H}_{el} | \Phi_{2a} \right\rangle - \left\langle \Psi_a | \hat{H}_{el} | \Psi_a \right\rangle (S_{1b,1a} + S_{2b,2a}), \quad (4.18)$$

$$S_{k\lambda, k'\lambda'} = \left\langle \Psi_{k\lambda} | \Psi_{k'\lambda'} \right\rangle, \quad k, k' = 1, 2; \lambda, \lambda' = a, b.$$

Для встановлення правильної асимптотики матричного елемента  $H_{ab}$  необхідно знайти асимптотично точні (при  $R \rightarrow \infty$ ) зображення для двоелектронних квазімолекулярних хвильових функцій  $\Phi_{k\lambda}$  ( $k = 1, 2$ ,  $\lambda = a, b$ ). Оче-

видно, що при великих  $R$  функції  $\Phi_{kb}$  і  $\Phi_{ka}$  слабо відрізняються від незбурених атомної  $\Phi_{kb}^{(0)}$  і молекулярної  $\Phi_{ka}^{(0)}$  хвильових функцій:  $\Phi_{k\lambda} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \Phi_{k\lambda}^{(0)}$ . Проте, ця незначна відмінність, яка викликана спотворенням електронної густини атома або молекули чужим збурюючим центром при  $R \gg 1 a.o.$ , дуже істотна, оскільки саме вона визначає правильну асимптотику обмінної взаємодії.

У той же час, для з'ясування механізмів двоелектронних переходів, що визначаються матричними елементами (4.17), (4.18), достатньо знати асимптотику незбурених двоелектронних хвильових функцій ізольованих молекули ( $\Phi_{ka}^{(0)}$ ) та атома ( $\Phi_{kb}^{(0)}$ ). Розглянемо спочатку асимптотику хвильової функції  $\Phi_{1a}^{(0)}$ , що описує електронну конфігурацію, коли один із молекулярних електронів (наприклад, "1") віддаляється на великі відстані  $r_{1a} \gg 1 a.o.$  від молекулярного залишку  $A^{(Z_a-1)+}$ , у той час як інший електрон перебуває в околі  $A^{Z_a+}$ , при  $r_{2a} \sim 1 a.o.$ :

$$\Phi_{1a}^{(0)}(\vec{r}_{1a}, \vec{r}_{2a}) \xrightarrow{R \gg r_{1a} \gg r_{2a} \sim 1 a.o.} \varphi_a(\vec{r}_{1a}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}). \quad (4.19)$$

Одноелектронні орбіталі  $\varphi_a(\vec{r}_{1a})$  та  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a})$  мають такі асимптотики:

$$\varphi_a(\vec{r}_{1a}) \xrightarrow{r_{1a} \gg 1} A_1 r_{1a}^{(Z_a-1)n_{1a}-1} \exp(-r_{1a}/n_{1a}) \Theta_1(\theta_{1a}, \phi_{1a}), \quad (4.20)$$

$$\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \xrightarrow{r_{2a} \gg 1} A_2 r_{2a}^{Z_a n_{2a}-1} \exp(-r_{2a}/n_{2a}) \Theta_2(\theta_{2a}, \phi_{2a}). \quad (4.21)$$

Тут  $1/2n_{1a}^2$  і  $1/2n_{2a}^2$  – відповідно перший і другий потенціали іонізації молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$ ;  $\varphi_a$  та  $\varphi_a^{(0)}$  – хвильові функції валентних електронів відповідно молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  та молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  в основному електронному й основному коливальному стані;  $A_{1,2}$  – сталі нормування хвильових функцій відповідно  $\varphi_a$  та  $\varphi_a^{(0)}$ ;  $\theta_{ia}$  – кут між вектором  $\vec{r}_{ia}$  і напрямком вектора дипольного моменту  $\vec{d}_i$  молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  ( $i=1$ ) або  $A_p^{Z_a+}$  ( $i=2$ );

$\phi_{ia}$  – азимутальний кут  $i$ -го електрона. Кутові функції  $\Theta_i(\theta_{ia}, \phi_{ia})$ ,  $i = 1, 2$  будуть конкретизовані нижче.

Подібне асимптотичне зображення може бути записане і для двоелектронної хвильової функції  $\Phi_{1b}^{(0)}$  атомної частинки  $B^{(Z_b-2)+}$ :

$$\Phi_{1b}^{(0)}(\vec{r}_{1b}, \vec{r}_{2b}) \xrightarrow{R \gg r_{1b} \gg r_{2b} \sim 1 a.o.} \varphi_b(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{2b}). \quad (4.22)$$

Асимптотики одноелектронних хвильових функцій мають вид:

$$\varphi_b(\vec{r}_{1b}) \xrightarrow{r_{1b} \gg 1} (-1)^{\ell_{1b}} B_1 r_{1b}^{(Z_b-1)n_{1b}-1} \exp(-r_{1b}/n_{1b}) Y_{\ell_{1b} m_{1b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (4.23)$$

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{2b}) \xrightarrow{r_{2b} \gg 1} (-1)^{\ell_{2b}} B_2 r_{2b}^{Z_b n_{2b}-1} \exp(-r_{2b}/n_{2b}) Y_{\ell_{2b} m_{2b}}(\theta_{2b}, \phi_{2b}), \quad (4.24)$$

де  $1/2n_{1b}^2$  і  $1/2n_{2b}^2$  – відповідно перший і другий потенціали іонізації атомної частинки  $B^{(Z_b-2)+}$ ;  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  – нормовані сферичні функції,  $(r_{ib}, \theta_{ib}, \phi_{ib})$  – сферичні координати  $i$ -го електрона в системі координат  $\{x, y, z\}$  (рис. 4.1). Коефіцієнти  $B_{1,2}$  можна визначити шляхом зшиванням асимптотичних виразів (4.23), (4.24) із варіаційними (хартрі-фоківськими) хвильовими функціями [105,106]. Оскільки  $\Phi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_{1a}^{(0)}(\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2)$  і  $\Phi_{2b}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_{1b}^{(0)}(\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2)$ , то подібні до (4.19) – (4.24) вирази визначають також асимптотики функцій  $\Phi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  при  $R \gg r_{2a} \gg r_{1a}$  і  $\Phi_{2b}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  – при  $R \gg r_{2b} \gg r_{1b}$ .

Із виразів (4.17) – (4.24) випливає, що обмінні матричні елементи  $H_{ab}^{(1)}$  і  $H_{ab}^{(2)}$  відповідають двом різним механізмам двоелектронного переходу [15,91]. Матричний елемент  $H_{ab}^{(1)}$  відповідає “перехресним” переходам  $|n_{1a} m_{1a}\rangle \rightarrow |n_{2b} \ell_{2b} m_{2b}\rangle$ ,  $|n_{2a} m_{2a}\rangle \rightarrow |n_{1b} \ell_{1b} m_{1b}\rangle$ , при яких електрон із зовнішньої (внутрішньої) орбіти молекули  $A^{(Z_a-2)+}$  переходить на внутрішню (зовнішню) орбіту атома  $B^{(Z_b-2)+}$ . У свою чергу, матричний елемент  $H_{ab}^{(2)}$  відповідає “паралельним” переходам  $|n_{1a} m_{1a}\rangle \rightarrow |n_{1b} \ell_{1b} m_{1b}\rangle$ ,  $|n_{2a} m_{2a}\rangle \rightarrow |n_{2b} \ell_{2b} m_{2b}\rangle$ , коли електрон із зовнішньої (внутрішньої) орбіти

молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  переходить на зовнішню (внутрішню) орбіту атома  $B^{(Z_b-2)+}$ . Використовуючи вирази (4.17) – (4.24), одержимо наступні асимптотики обмінних матричних елементів  $H_{ab}^{(1)}$  і  $H_{ab}^{(2)}$ :

$$H_{ab}^{(1)} \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \exp[-(1/n_{1a} + 1/n_{1b})R], \quad (4.25)$$

$$H_{ab}^{(2)} \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \exp[-(1/n_{1a} + 1/n_{2a} + 1/n_{1b} + 1/n_{2b})R/2]. \quad (4.26)$$

Надалі обмежимося випадком, коли перші потенціали іонізації обох партнерів  $A_p^{(Z_a-2)+}$ ,  $B^{(Z_b-2)+}$  менші будь-якого другого потенціалу іонізації цих частинок, тобто коли  $1/n_{2a}, 1/n_{2b} > 1/n_{1a}, 1/n_{1b}$ . Ця умова означає, що ефективні заряди  $Z_a$  і  $Z_b$  не сильно відрізняються. При виконанні вказаних умов на потенціали іонізації матричний елемент  $H_{ab}^{(1)}$  спадає при  $R \rightarrow \infty$  повільніше матричного елемента  $H_{ab}^{(2)}$  і для встановлення точної асимптотики  $H_{ab}$  матричним елементом  $H_{ab}^{(2)}$  у асимптотичній області (при  $R \gg 1a.o.$ ) можна знехтувати.

Як видно зі структури матричного елемента  $H_{ab}^{(1)}$  (4.17), інтеграли  $\langle \Phi_{k'b} | \hat{H}_{el} | \Phi_{ka} \rangle$  і  $\langle \Phi_{k'b} | \Phi_{ka} \rangle$  ( $k' \neq k$ ;  $k', k = 1, 2$ ) визначаються електронною конфігурацією, що відповідає рознесенню по різним центрам активним електронам, коли зовнішній (слабко зв'язаний) електрон заходить в область чужого атомного (молекулярного) залишку, а внутрішній (більш сильно зв'язаний) – залишається біля свого. Це дозволяє записати двоелектронні координатні хвильові функції  $\Phi_{1a}$  і  $\Phi_{2b}$  у потрібній області координат у виді простого добутку одноелектронних орбіталей

$$\Phi_{1a}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)\varphi_{ab}(\vec{r}_1), \quad \Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)\varphi_{ba}(\vec{r}_2), \quad (4.27)$$

де  $\varphi_{ab}(\vec{r}_1)$  – хвильова функція зовнішнього (першого) електрона молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  (другий нижній індекс “b” функції  $\varphi_{ab}$  означає, що розглядається її

значення поблизу центру  $B^{Z_b^+}$ ,  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)$  – хвильова функція основного електронного стану молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)^+}$ . Аналогічно,  $\varphi_{ba}(\vec{r}_2)$  є хвильовою функцією зовнішнього електрона атомної частинки  $B^{(Z_b-2)^+}$  у околі молекулярного залишку  $A_p^{Z_a^+}$ , а  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)$  – хвильова функція основного стану іона  $B^{(Z_b-1)^+}$ . Подібні представлення мають місце й у випадку функцій  $\Phi_{2a}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  і  $\Phi_{1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ .

Зазначимо, що для областей основного розподілу електронної густини (всередині атома або молекули) представлення (4.27) є доволі грубим наближенням. У той же час, для конфігурації розведених до різних центрів електронів, яка робить основний внесок у шукану обмінну взаємодію  $H_{ab}^{(1)}$ , запис двоелектронних хвильових функцій через одноелектронні функції (4.27) є асимптотично точний. Проведений аналіз дозволяє записати для шуканої обмінної взаємодії  $H_{ab}$  наступне зображення через одноелектронні орбіталі:

$$H_{ab} = (-1)^S \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \left\langle \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \left| \hat{H}_{el} \right| \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \right\rangle. \quad (4.28)$$

З'ясуємо тепер загальну структуру матричного елемента обмінної взаємодії, що відповідає за двоелектронний процес перезарядки із дезбудженням іона (другий етап постадійної реакції (4.3)). Електронна частина матричного елемента обмінної взаємодії між квазімолекулярними станами  $A_p^{(Z_a-1)^+} + B^{(Z_b-1)^+*}$  і  $A_p^{Z_a^+} + B^{(Z_b-2)^+}$  також визначається виразами (4.16), (4.17). Як уже зазначалось, в рамках нерелятивістського наближення повний спін електронів не змінюється протягом усього зіткнення. Тому двоелектронні хвильові функції  $\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  і  $\Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , як і вище, будуємо з одноелектронних функцій за формулами (4.14), (4.15) і (4.27). Відмінність від випадку прямого електронного захоплення (4.2) полягає у тому, що для процесу (4.3) хвильова функція  $\varphi_{ab}(\vec{r})$  замінюється на хвильову функцію  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r})$  збудженого стану іона  $B^{(Z_b-1)^+*}$ , який утворюється на першому етапі двоступеневої ре-

акції (4.3). У результаті для шуканого головного члена асимптотики матричного елемента  $H_{ab}$  одержимо наступний вираз:

$$H_{ab} = (-1)^S \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \left\langle \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \left| \hat{H}_{el} \right| \varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \right\rangle. \quad (4.29)$$

Зазначимо, що матричний елемент (4.29) спадає при  $R \rightarrow \infty$  пропорційно експоненті  $\exp(-R/n_{1b})$ , що не містить потенціал іонізації  $1/2n_{2a}^2$  молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  (або другий потенціали іонізації молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$ ). Добуток функцій  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b})$  під інтегралом в (4.29) зосереджений в околі центра "b", а добуток іншої пари функцій  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a})$  – у околі центра "a". Тому основний внесок у обмінну взаємодію (4.29) робить конфігурація, коли електрони локалізовані далеко один від одного – біля різних центрів. Ця обставина (як і у випадку обмінної взаємодії (4.28)) спрощує обчислення обмінного матричного елемента (4.29), оскільки дозволяє використовувати хвильові функції нульового наближення, які не враховують кореляційну взаємодію електронів.

Для обчислення двоелектронного обмінного матричного елемента  $H_{ab}$  (4.28) необхідно конкретизувати одноелектронні хвильові функції  $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$  і  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  квазімолекулярних систем  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$  та  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  у областях конфігураційного простору двоелектронних координат, що дають основні внески у асимптотику  $H_{ab}$  – відповідно в околах атомного іона  $B^{Z_b+}$  та іона полярної молекули  $A_p^{Z_a+}$ . Що ж стосується хвильових функції  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r})$ ,  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r})$  та  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r})$ , то вони вважаються відомими, як незбурені хвильові функції основного електронного стану молекулярного іона  $A^{(Z_a-1)+}$  та основного і збудженого станів іона  $B^{(Z_b-1)+}$ . Їх явний вид залежить від обраної моделі іонів  $A_p^{Z_a+}$ ,  $B^{Z_b+}$  і буде конкретизовано нижче.

У випадку взаємодії полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з атомним іоном  $B^{Z_b+}$  асимптотики хвильових функцій  $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$  і  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  знайдемо із одержаного у розділі 2 загального виразу (2.92), перейшовши у ньому до границі об'єднаних атомів у молекулярному іоні  $B^{Z_b+}$ . Оскільки для атомного іона  $d_{1b} = d_{2b} = 0$ ,  $D_{k\bar{m}}^\mu(0,0,0) = \delta_{k\bar{m}}$ , то із (2.92) випливає наступний вираз для асимптотики хвильової функції  $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$  молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі іона  $B^{Z_b+}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \Big|_{r_{1b} \approx 1} &= D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} (2\ell+1)^{1/2} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{(-1)^{|k|}}{|k|!} D_{km_{1a}}^\ell(0; \beta; 0) \left[ \frac{(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ &\times (n_{1a}/2)^{|k|+1/2} R^{-|k|-1} \sum_{\ell' \geq |k|} (2\ell'+1) \frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})}{r_{1b}} P_{\ell'}^{|k|}(\theta_{1b}) e^{ik\phi_{1b}}, \end{aligned} \quad (4.30)$$

де запроваджено позначення:

$$\begin{aligned} D_a(R) &= \frac{-1}{2\pi^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)} \left( \frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \left( \frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a-1)} \times \\ &\times \exp(-I_a(R)), \end{aligned} \quad (4.31)$$

а бар'єрний інтеграл  $I_a(R)$  та параметри  $\nu_a$ ,  $k_a$  визначаються відповідно співвідношеннями (2.95) та (2.96).

Аналогічно знайдемо асимптотику хвильової функції  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  іона  $B^{(Z_b-2)+}$  у околі молекулярного іона  $A_p^{Z_a+}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \Big|_{r_{2a} \approx 1} &= D_b(R) \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} (-1)^{\lambda+|\tilde{m}|} a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_{2a}) a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_{2a}) D_{m_{1b}\tilde{m}}^\mu(0; \beta; 0) \times \\ &\times \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!} \right]^{1/2} \frac{\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})}{r_{2a}} P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}(\tilde{\theta}_{2a}) e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

де позначено

$$D_b(R) = \frac{(-1)^{\ell_{1b}} B_1}{2\pi^{1/2} |m_{1b}|!} \left(\frac{n_{1b}}{2}\right)^{|m_{1b}|+1} \left(\frac{n_{1b}^2}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)} Z_a^{n_{1b}Z_a} (Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)} \times \\ \times \left[ \frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} R^{-|m_{1b}|-1} \exp(-I_b(R)), \quad (4.33)$$

а бар'єрний інтеграл  $I_b(R)$  дорівнює:

$$I_b(R) = \frac{1}{n_{1b} [(R-z_{1b})z_{2b}]^{1/2}} \left\{ [-R^2 + (z_{1b} + z_{2b})R - z_{1b}z_{2b}] K(k_b) + (R-z_{1b})z_{2b} E(k_b) + \right. \\ \left. + [R^2 - (z_{1b} + 2z_{2b})R + z_{1b}z_{2b} + z_{2b}^2] \Pi(\nu_b, k_b) \right\}, \quad (4.34)$$

$$\nu_b = \frac{z_{2b} - z_{1b}}{R - z_{1b}}, \quad k_b = \left( \frac{\nu_b R}{z_{2b}} \right)^{1/2}. \quad (4.35)$$

Функція  $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$  в (4.30) задовольняє рівняння

$$\frac{d^2 f_{1\ell'}^{(0)}}{dr^2} + 2 \left( E_{1a} - V_b - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right) f_{1\ell'}^{(0)} = 0, \quad (4.36)$$

у яке переходить рівняння (2.83) у границі об'єднаних атомів в  $B^{Z_b+}$  (після заміни  $f_{1\bar{\ell}m}^{(0)}(r) \rightarrow f_{1\ell'}^{(0)}(r)$ ,  $s_{\bar{\ell}m} (s_{\bar{\ell}m} + 1) \rightarrow \ell'(\ell'+1)$ ). Взаємодію валентного електрона з іонним залишком  $B^{Z_b+}$  опишемо таким модельним потенціалом  $V_b(r_b)$  [170]:

$$V_b(r_b) = -\frac{Z_b}{r_b} + \sum_{\ell'} C_{\ell'} r_b^{-2} \hat{P}_{\ell'}, \quad (4.37)$$

де  $\hat{P}_{\ell'}$  - оператор проектування на підпростір сферичних функцій із заданим значенням орбітального квантового числа  $\ell'$ . Функції  $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$  виражаються у цьому випадку через функції Уїттекера  $M_{k;\mu}(x)$  [15,86]:

$$f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b}) = \left( \frac{2}{n_{1a}} \right)^{n_{1a}Z_b} \frac{\Gamma(1 + s_{\ell'} - n_{1a}Z_b)}{\Gamma(2s_{\ell'} + 2)} M_{n_{1a}Z_b; s_{\ell'} + 1/2} \left( \frac{2r_{1b}}{n_{1a}} \right), \quad (4.38)$$

де ефективні орбітальні квантові числа  $s_{\ell'}$  визначаються співвідношенням

$$s_{\ell'} = \sqrt{(\ell' + 1/2)^2 + 2C_{\ell'}} - 1/2. \quad (4.39)$$

Метод обчислення значень параметра  $C_{\ell'}$  приведений у працях [15,86].

Нормована хвильова функція електрона “1” у основному стані іона  $B^{(Z_b-1)+}$  для модельного потенціалу (4.37) має вид [15,86]:

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) = B_2 r_{1b}^{s_{\ell_{2b}}} e^{-r_{1b}/n_{2b}} Y_{\ell_{2b} m_{2b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (4.40)$$

де

$$B_2 = \left( \frac{2}{n_{2b}} \right)^{s_{\ell_{2b}} + 3/2} \frac{1}{\Gamma^{1/2}(2s_{\ell_{2b}} + 3)}. \quad (4.41)$$

Функція  $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})$  задовольняє рівняння (порівняй з (2.83))

$$\frac{d^2 \tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r)}{dr^2} + 2 \left( E_{1b} + \frac{Z_a}{r} - \frac{s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}} + 1)}{2r^2} \right) \tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r) = 0 \quad (4.42)$$

і має вид:

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a}) = \left( \frac{2}{n_{1b}} \right)^{n_{1b} Z_a} \frac{\Gamma(1 + s_{\tilde{\ell}\tilde{m}} - n_{1b} Z_a)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}} + 2)} M_{n_{1b} Z_a; s_{\tilde{\ell}\tilde{m}} + 1/2} \left( \frac{2r_{2a}}{n_{1b}} \right). \quad (4.43)$$

Нормовану хвильову функцію електрона “2” у основному стані молекулярного іона  $A^{(Z_a-1)+}$  у рамках кулоно-дипольного потенціалу

$$V_a(\vec{r}_a) = -\frac{Z_a}{r_a} - \frac{\vec{d}_{2a} \vec{r}_a}{r_a^3} \quad (4.44)$$

можна зобразити у вигляді [33]:

$$\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) = A_2 r_{2a}^{n_{2a} Z_a - 1} e^{-r_{2a}/n_{2a}} \sum_{n \geq |m_{2a}|} a_{L'n}^{m_{2a}}(d_2) Y_{nm_{2a}}(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\phi}_{2a}), \quad (4.45)$$

де

$$A_2 = \frac{1}{2Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{2a} Z_a)} \left( \frac{2}{n_{2a}} \right)^{n_{2a} Z_a + 1}. \quad (4.46)$$

Важливою властивістю функцій  $\Phi_{1a}$  і  $\Phi_{2b}$ , як доведено у працях [15,86], є їх ортогональність. Тому в матричному елементі  $H_{ab}$  (4.28) ненульовий внесок дає лише міжелектронна взаємодія. У дипольному наближенні потенціал міжелектронної взаємодії має вигляд:

$$\frac{1}{r_{12}} \approx -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \frac{r_{2a} Y_{1q}(\theta_{2a}, \phi_{2a}) r_{1b} Y_{1-q}(\theta_{1b}, \phi_{1b})}{(1+q)!(1-q)!}. \quad (4.47)$$

Записавши  $Y_{1q}(\theta_{2a}, \phi_{2a})$  у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ :

$$Y_{1q}(\theta_{2a}, \phi_{2a}) = \sum_{j=-1}^{+1} D_{qj}^1(0, \beta, 0) Y_{1j}(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\phi}_{2a}), \quad (4.48)$$

перепишемо (4.47) у такому вигляді:

$$\frac{1}{r_{12}} \approx -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{r_{2a} Y_{1j}(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\phi}_{2a}) D_{qj}^1(0, \beta, 0) r_{1b} Y_{1-q}(\theta_{1b}, \phi_{1b})}{(1+q)!(1-q)!}. \quad (4.49)$$

Використовуючи дипольне наближення для міжелектронної взаємодії (4.49), зобразимо двоелектронний матричний елемент (4.28) у вигляді добутку двох одноелектронних:

$$H_{ab} = \frac{8\pi(-1)^{S+1}}{3R^3} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{D_{qj}^1(0, \beta, 0)}{(1+q)!(1-q)!} H_{1b} H_{2a}, \quad (4.50)$$

де

$$H_{1b} = \int \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b}) r_{1b} Y_{1-q}(\theta_{1b}, \phi_{1b}) d\vec{r}_{1b}, \quad (4.51)$$

$$H_{2a} = \int \varphi_{ba}^*(\vec{r}_{2a}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) r_{2a} Y_{1j}(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\phi}_{2a}) d\vec{r}_{2a}. \quad (4.52)$$

Обчислимо спочатку матричний елемент  $H_{1b}$  (4.51), використовуючи хвильові функції (4.30) і (4.40):

$$\begin{aligned} H_{1b} = & D_a(R) B_2 \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} a_{L\ell}^{m_{1a}} (d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{|k|!} \left( \frac{n_{1a}}{2} \right)^{|k|+1/2} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ & \times R^{-|k|-1} D_{km_{1a}}^\ell(0; \beta; 0) \sum_{\ell' \geq |k|} \left[ \frac{4\pi(2\ell'+1)(\ell'+|k|)!}{(\ell'-|k|)!} \right]^{1/2} J_b(n_{2b}, s_{\ell'}) \times \\ & \times \int_{\Omega} Y_{\ell'k}(\theta, \phi) Y_{\ell_{2b} m_{2b}}^*(\theta, \phi) Y_{1-q}(\theta, \phi) d\Omega, \end{aligned} \quad (4.53)$$

де  $J_b(n_{2b}, s_{\ell'})$  – радіальний інтеграл:

$$J_b(n_{2b}, s_{\ell'}) = \int_0^\infty r^{2+s_{\ell'2b}} e^{-r/n_{2b}} f_{1\ell'}^{(0)}(r) dr. \quad (4.54)$$

Інтеграл за кутовими змінними в (4.53) дорівнює

$$\int_{\Omega} Y_{\ell'k}(\theta, \phi) Y_{\ell_{2b}m_{2b}}^*(\theta, \phi) Y_{1-q}(\theta, \phi) d\Omega =$$

$$= \left[ \frac{3(2\ell'+1)(2\ell_{2b}+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell_{2b} & 1 \\ k & m_{2b} & -q \end{pmatrix}, \quad (4.55)$$

де (:::) – 3j-символ Вігнера. У результаті для  $H_{1b}$  (4.53) одержимо таке зображення:

$$H_{1b} = \sqrt{3} B_2 D_a(R) (2\ell_{2b}+1)^{1/2} \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{\ell} \frac{1}{|k|!} \left( \frac{n_{1a}}{2} \right)^{|k|+1/2} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times D_{km_{1a}}^{\ell}(0; \beta; 0) \sum_{\ell' \geq |k|} (-1)^{-\ell'} (2\ell'+1) \left[ \frac{(\ell'+|k|)!}{(\ell'-|k|)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell_{2b} & 1 \\ k & m_{2b} & -q \end{pmatrix} \times$$

$$\times R^{-|k|-1} J_b(n_{2b}, s_{\ell'}). \quad (4.56)$$

Беручи до уваги формулу (4.38), перепишемо інтеграл за радіальною змінною (4.54) у такому вигляді:

$$J_b(n_{2b}, s_{\ell'}) = \left( \frac{2}{n_{1a}} \right)^{n_{1a}Z_b} \frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)} \int_0^{\infty} r^{2+s_{\ell'}Z_b} e^{-r/n_{2b}} M_{n_{1a}Z_b; s_{\ell'}+1/2} \left( \frac{2r}{n_{1a}} \right) dr. \quad (4.57)$$

Обчисливши тепер інтеграл в (4.57) (див. [171]), одержимо:

$$J_b(n_{2b}, s_{\ell'}) = \left( \frac{2}{n_{1a}} \right)^{n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1} \frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b) \Gamma(s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)} \left( \frac{n_{1a}n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}} \right)^{s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4} \times$$

$$\times {}_2F_1 \left( -n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1, s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4; 2s_{\ell'}+2; \frac{2n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}} \right), \quad (4.58)$$

де  ${}_2F_1(\dots)$  – гіпергеометрична функція.

Аналогічно обчислюємо матричний елемент  $H_{2a}$  з хвильовими функціями (4.32), (4.43) і (4.45). Результат має вигляд:

$$H_{2a} = 3^{1/2} A_2 D_b(R) \times$$

$$\times \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_{2a}) a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_{2a}) \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0; \beta; 0) \times$$

$$\times \sum_{n \geq |m_{2a}|} a_{L'n}^{m_{2a}}(d_2) (2n+1)^{1/2} (2\lambda+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ \tilde{m} & m_{2a} & j \end{pmatrix} J_a(n_{2a}, s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}), \quad (4.59)$$

$$\begin{aligned}
J_a(n_{2a}, s_{\ell\tilde{m}}) &= \left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b}Z_a + s_{\ell\tilde{m}} + 1} \left(\frac{n_{2a}n_{1b}}{n_{2a} + n_{1b}}\right)^{n_{2a}Z_a + s_{\ell\tilde{m}} + 3} \times \\
&\times \frac{\Gamma(1 + s_{\ell\tilde{m}} - n_{1b}Z_a) \Gamma(n_{2a}Z_a + s_{\ell\tilde{m}} + 3)}{\Gamma(2s_{\ell\tilde{m}} + 2)} \times \\
&\times {}_2F_1\left(-n_{1b}Z_a + s_{\ell\tilde{m}} + 1, n_{2a}Z_a + s_{\ell\tilde{m}} + 3; 2s_{\ell\tilde{m}} + 2; \frac{2n_{2a}}{n_{2a} + n_{1b}}\right). \quad (4.60)
\end{aligned}$$

Формули (4.50), (4.56), (4.58)–(4.60) визначають головний член розкладу експоненціально малої двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з атомним іоном у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії у випадку прямого двоелектронного захоплення.

Із одержаного результату для  $H_{ab}$  (див. формули(4.50), (4.56) і (4.59)) слідує, що квазірезонансний перехід двох електронів здійснюється у результаті накладання двох підбар'єрних переходів, непружних для кожного електрона окремо. Звідси випливає, що квазікласичний вираз для двоелектронної обмінної взаємодії (4.50) справедливий для міжцентрових відстаней  $R$

$$R \gg R_0 = \max(R_0^i, R_0^f), \quad (4.61)$$

де  $R_0^i$  і  $R_0^f$  – відстані між молекулою та іоном, при яких зникають потенціальні бар'єри при тунелюванні електронів із енергіями відповідно  $E_{1a}$  і  $E_{1b}$ :

$$R_0^i = \left(2\sqrt{(Z_a - 1)Z_b} + (Z_a - 1) + Z_b\right)/|E_{1a}|, \quad (4.62)$$

$$R_0^f = \left(2\sqrt{Z_a(Z_b - 1)} + Z_a + (Z_b - 1)\right)/|E_{1b}|. \quad (4.63)$$

Умову застосовності (4.61) розробленого методу можна інтерпретувати як вимогу, що для асимптотично великих  $R$  області класично дозволеного електронного руху навколо кожного із іонів відокремлені широким потенціальним бар'єром, а електронні переходи здійснюються в класично заборонених областях.

Якщо замість точного обчислення бар'єрних інтегралів  $I_{a,b}(R)$  у формулах (4.30), (4.33) використати їх асимптотичні розклади, знайдені у праці [125], то у границі об'єднаних атомів полярної молекули (коли  $d_{1,2} \rightarrow 0$ ) і

додатковому припущенні, що  $m_{1a} = m_{1b} = 0$ , одержані вирази для хвильових функцій (4.30), (4.33) та двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  (формули (4.50), (4.56), (4.58) – (4.60)) переходять у відомі двоцентрові результати робіт [10,15,86].

Запишемо більш детально одержані результати (4.50), (4.56), (4.58) – (4.60). За правилами відбору маємо, що  $\ell' = \ell_{2b} \pm 1$ ,  $k + m_{2b} = -q$ , тому замість (4.56) одержимо:

$$\begin{aligned}
 H_{1b} = & 3^{1/2} B_2 D_a(R) (2\ell_{2b} + 1)^{1/2} \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{|k|!} \left(\frac{n_{1a}}{2}\right)^{|k|+1/2} \times \\
 & \times \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} D_{km_{1a}}^\ell(0; \beta; 0) R^{-|k|-1} \left\{ (-1)^{-\ell_{2b}+1} (2\ell_{2b}-1) \left[ \frac{(\ell_{2b}-1+|k|)!}{(\ell_{2b}-1-|k|)!} \right]^{1/2} \times \right. \\
 & \times \begin{pmatrix} \ell_{2b}-1 & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{2b}-1 & \ell_{2b} & 1 \\ k & m_{2b} & -q \end{pmatrix} J_{\ell_{2b}}^{(-)}(n_{1a}, n_{2b}, Z_b) + (-1)^{-\ell_{2b}-1} (2\ell_{2b}+3) \times \\
 & \times \left. \left[ \frac{(\ell_{2b}+1+|k|)!}{(\ell_{2b}+1-|k|)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell_{2b}+1 & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{2b}+1 & \ell_{2b} & 1 \\ k & m_{2b} & -q \end{pmatrix} J_{\ell_{2b}}^{(+)}(n_{1a}, n_{2b}, Z_b) \right\}, \quad (4.64)
 \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
 J_{\ell_{2b}}^{(\pm)}(n_{1a}, n_{2b}, Z_b) = & \left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b + (\ell_{2b} \pm 1) + 1} \times \\
 & \times \frac{\Gamma(1 + s_{\ell_{2b} \pm 1} - n_{1a}Z_b) \Gamma(s_{\ell_{2b}} + s_{\ell_{2b} \pm 1} + 4)}{\Gamma(2s_{\ell_{2b} \pm 1} + 2)} \left(\frac{n_{1a}n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right)^{s_{\ell_{2b}} + s_{\ell_{2b} \pm 1} + 4} \times \\
 & \times {}_2F_1\left(-n_{1a}Z_b + s_{\ell_{2b} \pm 1} + 1, s_{\ell_{2b}} + s_{\ell_{2b} \pm 1} + 4; 2s_{\ell_{2b} \pm 1} + 2; \frac{2n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right). \quad (4.65)
 \end{aligned}$$

Запровадимо також позначення:

$$\begin{aligned}
 T_{\ell_{2b}}^{(\pm)} = & (-1)^{-\ell_{2b} \pm 1} [(2\ell_{2b} \pm 1) + 1] \left[ \frac{(\ell_{2b} \pm 1 + |k|)!}{(\ell_{2b} \pm 1 - |k|)!} \right]^{1/2} \times \\
 & \times \begin{pmatrix} \ell_{2b} \pm 1 & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{2b} \pm 1 & \ell_{2b} & 1 \\ k & m_{2b} & -q \end{pmatrix} J_{\ell_{2b}}^{(\pm)}(n_{1a}, n_{2b}, Z_b). \quad (4.66)
 \end{aligned}$$

З урахуванням (4.65) і (4.66) вираз (4.64) запишемо у виді:

$$H_{1b} = 3^{1/2} B_2 D_a(R) (2\ell_{2b} + 1)^{1/2} \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{|k|!} (n_{1a}/2)^{|k|+1/2} \times \\ \times \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} D_{km_{1a}}^\ell(0; \beta; 0) R^{-|k|-1} \left[ T_{\ell_{2b}}^{(-)} + T_{\ell_{2b}}^{(+)} \right]. \quad (4.67)$$

Подібно до  $H_{1b}$  в (4.67), матричний елемент  $H_{2a}$  в (4.59) також можна подати в іншому виді, зручному для проведення чисельних розрахунків. Оскільки за правилами відбору маємо, що  $\lambda = n \pm 1$ ,  $\tilde{m} + m_{2a} = j$ , то замість (4.59) одержимо такий вираз:

$$H_{2a} = 3^{1/2} A_2 D_b(R) D_{qj}^1(0, \beta, 0) \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2) \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} \times \\ \times D_{m_{1b}\tilde{m}}^\mu(0; \beta; 0) \sum_{n \geq |m_{2a}|} a_{L'n}^{m_{2a}}(d_2) (2n+1)^{1/2} \times \\ \times \left\{ a_{\tilde{\ell}n-1}^{\tilde{m}}(d_{2a}) [2(n-1)+1]^{1/2} \begin{pmatrix} n-1 & n & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n-1 & n & 1 \\ \tilde{m} & m_{2a} & j \end{pmatrix} J_a(n_{2a}, s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}) + \right. \\ \left. + a_{\tilde{\ell}n+1}^{\tilde{m}}(d_{2a}) [2(n+1)+1]^{1/2} \begin{pmatrix} n+1 & n & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+1 & n & 1 \\ \tilde{m} & m_{2a} & j \end{pmatrix} J_a(n_{2a}, s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}) \right\}. \quad (4.68)$$

Одержані вище аналітичні зображення для матричних елементів (4.67), (4.68) дозволяють обчислювати потенціали двоелектронної обмінної взаємодії, що визначають процеси прямого захоплення двох електронів. Подібним чином можна одержати і аналітичне зображення для матричного елемента (4.29), що відповідає за процес одноелектронної перезарядки із дезбудженням іона  $B^{(Z_b-1)+}$ . Нормована хвильова функція електрона “1” у основному стані іона  $B^{(Z_b-1)+}$  для модельного потенціалу (4.37) має вид (4.40), (4.41), проте її зручно переписати у наступному еквівалентному виді:

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) = B_2 r_{1b}^{n_{2b} Z_b - 1} e^{-r_{1b}/n_{2b}} Y_{\ell_{2b} m_{2b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (4.69)$$

$$B_2 = \left( \frac{2}{n_{2b}} \right)^{n_{2b} Z_b + 1} \frac{1}{2Z_b^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{2b} Z_b)}. \quad (4.70)$$

Нормована хвильова функція  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b})$  збудженого стану іона  $B^{(Z_b-1)+}$  для модельного потенціалу (4.37) має вид [93]:

$$\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b}) = B_1 r_{1b}^{s_{\ell_{1b}}} e^{-r_{1b}/n_{1b}} {}_1F_1\left(-p, 2s_{\ell_{1b}} + 2; \frac{2r_{1b}}{n_{1b}}\right) Y_{\ell_{1b}m_{1b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (4.71)$$

$$B_1 = \left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{s_{\ell_{1b}}+2} \frac{1}{2Z_b^{1/2}\Gamma(2s_{\ell_{1b}} + 2)} \left[ \frac{\Gamma(n_{1b}Z_b + s_{\ell_{1b}} + 1)}{(n_{1b}Z_b - s_{\ell_{1b}} - 1)!} \right]^{1/2}. \quad (4.72)$$

Тут  ${}_1F_1(\dots)$  - вироджена гіпергеометрична функція,  $p = n_{1b}Z_b - s_{\ell_{1b}} - 1$  - ціле додатне число (для основного стану  $p = 0$ ).

Нормована хвильова функція  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a})$  електрона "2" у основному стані іона полярної молекули  $A_p^{(Z_a-1)+}$  визначається виразами (4.45), (4.46). Нарешті, хвильова функція  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  атомного іона  $B^{Z_b+}$  у околі молекулярного іона  $A_p^{Z_a+}$  задається формулами (4.32), (4.43).

Оскільки найбільш імовірними електронними переходами на іоні  $B^{(Z_b-1)+}$  є диполь-дипольні переходи, для яких потенціал міжелектронної взаємодії визначається виразом (4.49), запишемо матричний елемент (4.29) у такому виді:

$$H_{ab}^{dd} = \frac{8\pi(-1)^{S+1}}{3R^3} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b}m_{1b}, \ell_{2b}m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{D_{qj}^1(0, \beta, 0)}{(1+q)!(1-q)!} H_{1b}^{dd} H_{2a}, \quad (4.73)$$

$$H_{1b}^{dd} = \int \varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b}) r_{1b} Y_{1-q}(\theta_{1b}, \phi_{1b}) d\vec{r}_{1b}. \quad (4.74)$$

При цьому матричний елемент  $H_{2a}$  залишається тим же, що й у випадку прямого двоелектронного захоплення, і визначається виразами (4.59) (або (4.68)) та (4.60). Обчисливши  $H_{1b}^{dd}$  з хвильовими функціями (4.69), (4.71), одержимо:

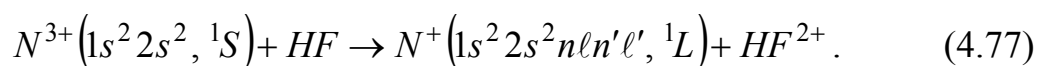
$$H_{1b}^{dd} = B_1 B_2 \left[ \frac{3}{4\pi} (2\ell_{1b} + 1)(2\ell_{2b} + 1) \right]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} \ell_{1b} & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{1b} & \ell_{2b} & 1 \\ m_{1b} & m_{2b} & -q \end{pmatrix} J_b(n_{1b}, n_{2b}), \quad (4.75)$$

$$J_b(n_{1b}, n_{2b}) = \left( \frac{n_{1b} n_{2b}}{n_{1b} + n_{2b}} \right)^{s_{\ell_{1b}} + s_{\ell_{2b}} + 4} \Gamma(s_{\ell_{1b}} + s_{\ell_{2b}} + 4) \times \\ \times {}_2F_1 \left( -n_{1b} Z_b + s_{\ell_{1b}} + 1, s_{\ell_{1b}} + s_{\ell_{2b}} + 4; 2s_{\ell_{1b}} + 2; \frac{2n_{2b}}{n_{1b} + n_{2b}} \right). \quad (4.76)$$

### 4.3 Чисельні розрахунки енергії двоелектронної обмінної взаємодії

#### в процесі подвійної перезарядки $N^{3+} + HF \rightarrow N^+ + HF^{2+}$

Застосуємо одержані вище результати до обчислень матричних елементів, відповідальних за пряме двоелектронне захоплення при зіткненні іона  $N^{3+}$  з полярною молекулою фтористого водню  $HF$  виду:



Методику розрахунку матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії продемонструємо на прикладі селективного заселення рівнів  $N^+(1s^2 2s^2 2p^2, {}^1S)$  в реакції (4.77).

Електронні характеристики полярної молекули  $HF$  були розраховані за допомогою пакету квантово-хімічних програм ORCA [153]. Рівноважна міжатомна відстань  $r_0$  в молекулі  $HF$  була обчислена шляхом оптимізації геометрії молекули за допомогою гібридного функціоналу у наближенні B3LYP і виявилася рівною  $r_0 = 0,917 \text{ \AA} = 1,733 \text{ a.o.}$

Будемо розглядати реакцію (4.77) при швидкостях відносного руху важких частинок  $v \leq 1 \text{ a.o.}$  При цьому вважатимемо, що міжатомна відстань в молекулі  $HF$  протягом зіткнення суттєво не змінюється. Тому електронні характеристики катіонів  $HF^+$  і  $HF^{2+}$  обчислимо при тій же рівноважній відстані  $r_0$ , що і для нейтральної молекули  $HF$ .

Повні електронні енергії та дипольні моменти молекули  $HF$ , а також її додатних іонів  $HF^+$  і  $HF^{2+}$  було обчислено методом зв'язаних кластерів CCSD(T) у базисі QZVP, використовуючи квантово-механічний пакет програм ORCA [153]. У результаті для першого та другого потенціалів іонізації

молекули  $HF$  було одержано значення 16,17 еВ та 34,92 еВ, відповідно. Розраховані дипольні моменти молекули  $HF$  та іонів  $HF^+$ ,  $HF^{2+}$  дорівнюють:  $d_0 = 0,763$  a.o.,  $d_1 = 0,934$  a.o. та  $d_2 = 1,061$  a.o.

Процедура обчислення власних значень  $\eta_{Lm}$  та коефіцієнтів розкладу  $a_{L\ell}^m(d_i)$  ( $i=1, 2$ ) дипольно-сферичних функцій за сферичними функціями (2.42) була докладно описана вище в підрозділі 3.4. Результати обчислень власних значень  $\eta_{Lm}(d_1)$  і  $\eta_{Lm}(d_2)$  для катіонів  $HF^+$  та  $HF^{2+}$  приведені у табл. 4.1. Розраховані значення кутових коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m(d_1)$  для  $m=1, 2, 3$  приведені у табл. 4.2, а значення коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m(d_2)$  для  $m=0, 1, 2, 3$  – у табл. 4.3 (від’ємні числа в круглих дужках означають степінь 10, на яку треба помножити відповідні дані в таблиця).

Таблиця 4.1.

Власні значення  $\eta_{Lm}$  рівняння для дипольно-сферичних функцій  
для катіонів  $HF^+$  та  $HF^{2+}$

Катіон	m	L=1	L=2	L=3	L=4	L=5
$HF^+$	m=0	-0.49385	2.25916	6.08535	12.0388	20.0226
	m=1	1.82986	6.03763	12.0289	20.0192	30.0134
	m=2	5.91761	11.9996	20.009	30.0089	42.0075
	m=3	11.9518	19.992	30.0015	42.0038	56.0041
	m=4	19.9684	29.9911	41.9985	56.0011	72.0021
$HF^{2+}$	m=0	-0.61564	2.31192	6.11092	12.0501	20.0292
	m=1	1.7818	6.04724	12.0373	20.0248	30.0173
	m=2	5.89386	11.9993	20.0116	30.0115	42.0097
	m=3	11.9378	19.9897	30.0019	42.0049	56.0053
	m=4	19.9592	29.9885	41.998	56.0014	72.0027

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^m(d_1)$  розкладу дипольно-сферичних функцій для іону  $HF^+$

$\ell$	$a_{1\ell}^1$	$a_{2\ell}^1$	$a_{3\ell}^1$	$a_{4\ell}^1$
1	+0.97968	+0.20018	+0.012235	+3.341(-4)
2	-0.19977	+0.96872	+0.14706	+7.216(-3)
3	+0.01760	-0.14638	+0.98257	+0.11311
4	-8.832(-4)	+9.568(-3)	-0.11288	+0.98934
5	+2.882(-5)	-3.671(-4)	+5.779(-3)	-0.09141
6	0	+9.43(-6)	-1.781(-3)	+3.843(-3)
7	0	0	+3.75(-6)	-9.89(-5)
$\ell$	$a_{1\ell}^2$	$a_{2\ell}^2$	$a_{3\ell}^2$	$a_{4\ell}^2$
2	+0.99322	+0.11613	+5.095(-3)	+1.138(-4)
3	-0.11605	+0.98807	+0.10122	+3.875(-3)
4	+6.724(-3)	-0.10108	+0.99116	+0.085616
5	-2.401(-4)	+4.832(-3)	-0.085546	+0.99362
6	+5.876(-6)	-1.422(-4)	+3.436(-3)	-0.073319
7	0	+2.902(-6)	-8.561(-4)	+2.530(-3)
8	0	0	+1.461(-6)	-5.455(-5)
$\ell$	$a_{1\ell}^3$	$a_{2\ell}^3$	$a_{3\ell}^3$	$a_{4\ell}^3$
3	+0.9970	+0.077361	+2.583(-3)	+4.764(-5)
4	-0.077337	+0.99420	+0.07477	+2.299(-3)
5	+3.217(-3)	-0.07473	+0.99492	+0.067401
6	-8.685(-5)	+2.755(-3)	-0.067375	+0.99590
7	+1.669(-6)	-6.467(-5)	+2.191(-3)	-0.060232
8	0	+1.038(-6)	-4.522(-5)	+1.740(-3)
9	0	0	0	-3.195(-5)

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^m(d_2)$  розкладу дипольно-сферичних функцій для іону  $HF^{2+}$

$\ell$	$a_{1\ell}^0$	$a_{2\ell}^0$	$a_{3\ell}^0$	$a_{4\ell}^0$
0	+0.89076	+0.45129	+0.053616	+1.979(-3)
1	-0.44816	+0.85268	+0.26776	+0.019488
2	+0.075186	-0.26155	+0.94583	+0.17674
3	-6.433(-3)	+0.29208	-0.17506	+0.97513
4	+3.339(-4)	-1.767(-3)	+0.013508	-0.13206
5	-1.162(-5)	+6.807(-5)	-6.030(-4)	+7.852(-3)
6	0	-1.825(-6)	+1.788(-5)	-2.790(-4)
$\ell$	$a_{1\ell}^1$	$a_{2\ell}^1$	$a_{3\ell}^1$	$a_{4\ell}^1$
1	+1.97427	+0.22485	+0.015726	+4.89(-4)
2	-0.22429	+0.96014	+0.16653	+9.30(-3)
3	+0.022369	-0.16557	+0.97755	+0.12827
4	-1.273(-5)	+0.012312	-0.12793	+0.98625
5	+4.710(-5)	-5.37(-4)	+7.447(-3)	-0.10369
6	-1.23(-6)	+1.57(-5)	-2.608(-4)	+4.954(-3)
7	0	0	+6.24(-6)	-1.449(-4)
$\ell$	$a_{1\ell}^2$	$a_{2\ell}^2$	$a_{3\ell}^2$	$a_{4\ell}^2$
2	+0.99130	+0.13147	+6.563(-3)	+1.667(-4)
3	-0.13135	+0.98465	+0.11479	+4.997(-3)
4	+8.637(-3)	-0.11459	+0.98861	+0.097158
5	+3.502(-4)	+6.226(-3)	-0.097055	+0.99177
6	+9.728(-6)	-2.082(-4)	+4.431(-3)	-0.083216
7	0	+4.820(-6)	-1.254(-4)	+3.263(-3)
8	0	0	+2.471(-6)	-7.993(-5)
$\ell$	$a_{1\ell}^3$	$a_{2\ell}^3$	$a_{3\ell}^3$	$a_{4\ell}^3$
3	+0.99614	+0.087759	+3.33(-3)	+6.98(-5)
4	-0.087725	+0.99252	+0.084863	+2.965(-3)
5	+4.144(-3)	-0.084804	+0.99344	+0.076517
6	-1.271(-4)	+3.552(-3)	-0.076478	+0.99471
7	+2.771(-6)	-9.474(-5)	+2.826(-3)	-0.068382
8	0	+1.766(-6)	-6.626(-5)	+2.246(-3)
9	0	+1.365(-6)	+1.189(-6)	-4.680(-5)

Для обчислення асимптотики матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії, відповідальної за перезарядку (4.77), необхідно коректно описати електронну конфігурацію іона  $N^{2+}(1s^2 2s^2 2p)$ . Перш за все, обчислимо значення ефективних орбітальних квантових чисел  $s_l$  для валентного електрона в іоні  $N^{2+}(1s^2 2s^2 2p)$ , використовуючи модельний потенціал (4.37). Значення параметру  $C_{l=1}$  визначимо із умови рівності енергії основного стану в потенціалі (4.37) з експериментальним значенням енергії зв'язку валентного електрона іона  $N^{2+}(1s^2 2s^2 2p)$ , що дорівнює -1,74357 а.о. (див. NIST database<sup>1</sup>). Рівні енергії в потенціалі (4.37) визначаються таким співвідношенням [79]:

$$E_q = -2Z_b^2 \left( 2q + 1 + \sqrt{(2l + 1)^2 + 8C_l} \right)^{-2}, \quad (4.78)$$

де ціле число  $q$  дорівнює числу нулів модельної хвильової функції.

Значення ефективних орбітальних квантових чисел  $s_l$  для модельного потенціалу (4.37) знаходимо із співвідношення (4.39). У випадку електронної конфігурації  $N^{2+}(1s^2 2s^2 2p)$  маємо такі значення параметрів:  $Z_b = 3$ ,  $q = 0$ ,  $l = 1$ . При цьому із (4.78) одержимо:  $C_1 = -0,512805$ . Виконавши подібні обчислення і для електронних конфігурацій  $N^{2+}(1s^2 2s^2 3s)$  та  $N^{2+}(1s^2 2s^2 3d)$ , необхідних для побудови хвильової функції тунелюючого електрона, одержимо відповідно:  $C_0 = 1,82321$  та  $C_2 = -0,184554$ . Використовуючи розраховані значення параметрів  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , із (4.39) знайдемо ефективні орбітальні квантові числа  $s_l$  для модельного потенціалу (4.37):  $s_0 = 1,47394$ ,  $s_1 = 0,60652$ ,  $s_2 = 1,92506$ .

Відстані  $R_0^i$  і  $R_0^f$  між молекулою та іоном, необхідні для існування потенціальних бар'єрів, визначимо із співвідношень (4.62), (4.63). Для досліджуваної реакції двоелектронного захоплення (4.77) одержимо:

<sup>1</sup> <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>

$R_0^i = 12,56 \text{ a.o.}$ ,  $R_0^f = 8,52 \text{ a.o.}$  Беручи до уваги умову (4.61), обчислимо двоелектронну обмінну взаємодію  $H_{ab}(R)$  для міжцентрових відстаней  $R$  таких, що  $R > R_0 = 12,56 \text{ a.o.}$

У табл. 4.4 приведені результати розрахунку величин, необхідних для обчислення  $H_{ab}(R)$ . Зокрема, точок повороту  $z_{1,2}$  для бар'єрних інтегралів  $I_a$  та  $I_b$ , значень бар'єрних інтегралів  $I_a$ ,  $I_b$  (див. формули (2.95) і (4.34)) та функцій  $D_a$ ,  $D_b$ , які визначаються співвідношеннями (4.31) і (4.33). Також у табл. 4.4 приведено результати чисельних розрахунків матричних елементів  $H_{1b}$ ,  $H_{2a}$  та  $H_{ab}$  для фіксованих значень міжцентрової відстані  $R = 13, 15, 17, 18 \text{ a.o.}$  і кута орієнтації дипольного моменту молекули  $HF$  відносно міжцентрової осі  $\beta = \pi/4$ .

Таблиця 4.4.

Матричні елементи  $H_{ab}$  для реакції (4.77) при  $\beta = \pi/4$

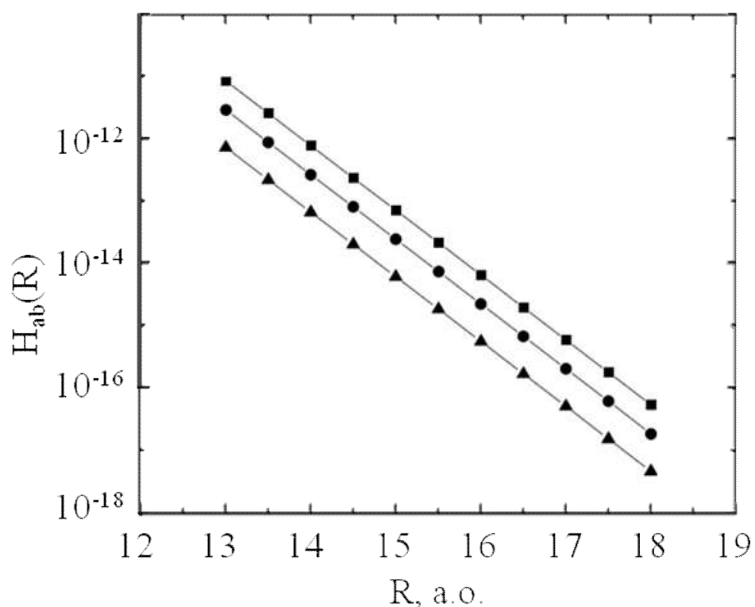
R	13 а. о.	15 а. о.	17 а. о.	18 а. о.
$z_{1a}$	3.663	2.884	2.590	2.495
$z_{2a}$	5.972	8.750	11.045	12.139
$I_a$	0.366	2.067	3.826	4.724
$-D_a$	6.658(-3)	1.214(-3)	2.091(-4)	8.524(-5)
$z_{1b}$	2.685	2.571	2.497	2.469
$z_{2b}$	10.315	12.429	14.503	15.531
$I_b$	5.061	7.430	9.842	11.061
$-D_b$	5.047(-8)	3.549(-9)	2.477(-10)	6.526(-11)
$H_{1b}$	-2.296(-5)	-3.629(-6)	-5.513(-7)	-2.123(-7)
$H_{2a}$	-2.242(-5)	-1.819(-6)	-1.439(-7)	-4.014(-8)
$H_{ab}$	2.926(-12)	2.444(-14)	2.018(-16)	1.826(-17)

У табл. 4.5 приведено результати чисельних розрахунків матричних елементів двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  для фіксованих значень міжцентрової відстані  $R = 13, 15, 17, 18 \text{ a.o.}$  і чотирьох кутів орієнтації дипольного моменту:  $\beta = \pi/2$ ,  $\beta = \pi/4$ ,  $\beta = \pi/8$  і  $\beta = \pi/12$ .

Значення обмінної взаємодії  $H_{ab}(R)$  для реакції (4.77)

$H_{ab}(R), a.o.$	$R, a.o.$			
	13	15	17	18
$\beta = \pi/2$	8,554(-12)	7,140(-14)	5,890(-16)	5,330(-17)
$\beta = \pi/4$	2,926(-12)	2,444(-14)	2,018(-16)	1,826(-17)
$\beta = \pi/8$	7,285(-13)	6,089(-15)	5,028(-17)	4,551(-18)
$\beta = \pi/12$	3,217(-13)	2,689(-15)	2,220(-17)	2,010(-18)

Розраховані значення  $H_{ab}(R)$  для перших трьох кутів орієнтації  $\beta$  приведені на рис. 4.2.

Рисунок 4.2. Значення  $H_{ab}(R)$  для реакції (4.77) при кутах орієнтації  $\beta$ :

■ –  $\beta = \pi/2$ , ● –  $\beta = \pi/4$ , ▲ –  $\beta = \pi/8$ .

Як видно із табл. 4.5 та рис. 4.2, потенціал обмінної взаємодії  $H_{ab}(R)$  сильно залежить від кута орієнтації  $\beta$  молекулярного залишку відносно між-центрної осі  $\vec{R}$  і, як слід було очікувати, різко спадає із зростанням відстані  $R$  між частинками.

#### 4.4 Двоелектронна перезарядка полярних молекул на двозарядних катіонах

Поширимо одержані у підрозділі 4.2 результати на випадок двоелектронного захоплення при повільних зіткненнях полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з полярним молекулярним іоном  $B_p^{Z_b+}$  виду (4.2). Геометрія квазімолекули  $(A_p B_p)^{(Z_a+Z_b-2)+}$  разом із необхідними позначеннями приведено на рис. 4.1, а вибір систем координат  $\{x, y, z\}$ ,  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  та  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  обґрунтовано у підрозділі 2.2.

Позначимо через  $\vec{d}_{1a}$  і  $\vec{d}_{2a}$  дипольні моменти відповідно молекулярних іонів  $A_p^{(Z_a-1)+}$  і  $A_p^{Z_a+}$ , а через  $\vec{d}_{1b}$  і  $\vec{d}_{2b}$  – дипольні моменти іонів  $B_p^{(Z_b-1)+}$  і  $B_p^{Z_b+}$ . Потенціали взаємодії полярних молекул  $A_p^{(Z_a-2)+}$  і  $B_p^{(Z_b-2)+}$ , як і у підрозділі 2.3, моделюємо кулоно-дипольними потенціалами. А саме, ефективні аксіально-симетричні потенціали  $U_a(\vec{r}_a)$  і  $V_b(\vec{r}_b)$ , в полі яких рухається зовнішній електрон у початковому стані, мають вид (2.67) і (2.68). Що стосується потенціалів  $U_b(\vec{r}_b)$  і  $V_a(\vec{r}_a)$ , в полі яких рухається зовнішній електрон у кінцевому стані, то їх можна одержати із (2.67) і (2.68) за допомогою замін:  $a \leftrightarrow b$ ,  $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}$ .

Двоелектронна хвильова функція  $\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , що описує електронну підсистему в початковому стані квазімолекули  $A_p^{(Z_a-2)+} + B_p^{Z_b+}$  визначається співвідношенням (4.14). Аналогічно можна записати і двоелектронну хвильову функцію  $\Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  у кінцевому стані:

$$\Psi_b = \frac{1}{2^{1/2}} \left[ \Phi_{1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^{S_b} \Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \chi_{S_b M_{S_b}}, \quad (4.79)$$

де  $\chi_{S_b M_{S_b}}$  – спінова двоелектронна функція,  $\Phi_{1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  і  $\Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Phi_{1b}(\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2)$  – двоелектронні координатні хвильові функції.

Підставивши хвильові функції (4.14) і (4.79) у (4.12), і діючи, як описано у підрозділі 4.2, одержимо замість (4.28) таке представлення для двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  через одноелектронні орбіталі:

$$H_{ab} = (-1)^S \left\langle \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \middle| r_{12}^{-1} \middle| \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \right\rangle. \quad (4.80)$$

Тут  $\varphi_{ab}$  – хвильова функція “зовнішнього” електрона молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  у околі іону  $B_p^{Z_b+}$ ,  $\varphi_a^{(0)}$  – хвильова функція основного електронного стану іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$ . Аналогічно,  $\varphi_{ba}$  – хвильова функція “зовнішнього” електрона молекули  $B_p^{(Z_b-2)+}$  у околі молекулярного залишку  $A_p^{Z_a+}$ , а  $\varphi_b^{(0)}$  – хвильова функція основного стану молекулярного іона  $B_p^{(Z_b-1)+}$ . Зазначимо, що хвильова функція  $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$  була одержана у розділі 2 (там вона позначена через  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ ) і визначається формулою (2.92). Проте, доцільним буде привести її тут у контексті досліджуваної задачі:

$$\begin{aligned} \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})_{r_{1b} \approx 1} &\approx D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{n_{1a}^{|k|}}{2^{|k|} |k|!} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a}) D_{km_{1a}}^{\ell}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ &\times \frac{1}{R^{|k|+1}} \sum_{\bar{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{+\bar{\ell}} \frac{f_{1\bar{\ell}\bar{m}}^{(0)}(r_{1b})}{r_b} \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} (-1)^{\lambda+\mu+|\bar{m}|} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) \times \\ &\times D_{\bar{k}\bar{m}}^{\mu}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|k|)!}{(\mu-|k|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\bar{m}|)!}{(\lambda+|\bar{m}|)!} \right]^{1/2} P_{\lambda}^{|\bar{m}|}(\bar{\theta}_{1b}) e^{i\bar{m}\bar{\phi}_{1b}}, \quad (4.81) \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} D_a(R) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n_{1a}}{2\pi \Gamma(2n_{1a}(Z_a-1)+1)}} \left( \frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a} Z_b} \times \\ &\times \left( \frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a-1)} \exp(-I_a(R)). \quad (4.82) \end{aligned}$$

Бар'єрний інтеграл  $I_a(R)$  в (4.82) дорівнює:

$$I_a(R) = \frac{1}{n_{1a} [(R - z_{1a})z_{2a}]^{1/2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_{1a} + z_{2a})R - z_{1a}z_{2a} \right] K(k_a) + \right. \\ \left. + (R - z_{1a})z_{2a} E(k_a) + \left[ R^2 - (z_{1a} + 2z_{2a})R + z_{1a}z_{2a} + z_{2a}^2 \right] \Pi(\nu_a, k_a) \right\}, \quad (4.83)$$

$$\nu_a = \frac{z_{2a} - z_{1a}}{R - z_{1a}}, \quad k_a = \left( \frac{\nu_a R}{z_{2a}} \right)^{1/2}. \quad (4.84)$$

Аналітичне зображення для функції  $\varphi_{ba}(\vec{r}_a)$  неважко одержати із виразів (4.81)–(4.84) за допомогою таких заміни:  $a \leftrightarrow b$ ,  $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \leftrightarrow (\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ ,  $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$ ,  $\bar{\ell}, \bar{m} \rightarrow \tilde{\ell}, \tilde{m}$ . У результаті отримуємо:

$$\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})_{r_{2a} \approx 1} \approx D_b(R) \sum_{\ell \geq |m_{1b}|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{n_{1b}^{|k|}}{2^{|k|} |k|!} a_{L\ell}^{m_{1b}}(d_{1b}) D_{km_{1b}}^{\ell}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ \times \frac{1}{R^{|k|+1}} \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \frac{f_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})}{r_b} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} (-1)^{\lambda+\mu+|\tilde{m}|} a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_{2a}) a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_{2a}) \times \\ \times D_{k\tilde{m}}^{\mu}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|k|)!}{(\mu-|k|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!} \right]^{1/2} P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}(\tilde{\theta}_{2a}) e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}, \quad (4.85)$$

де

$$D_b(R) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n_{1b}}{2\pi\Gamma(2n_{1b}(Z_b-1)+1)}} \left( \frac{n_{1b}^2 Z_a}{2e} \right)^{n_{1b} Z_a} \times \\ \times \left( \frac{n_{1b}(Z_b-1)}{e} \right)^{n_{1b}(Z_b-1)} \exp(-I_b(R)). \quad (4.86)$$

Для бар'єрного інтегралу  $I_b(R)$  в (4.86) маємо:

$$I_b(R) = \frac{1}{n_{1b} [(R - z_{1b})z_{2b}]^{1/2}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_{1b} + z_{2b})R - z_{1b}z_{2b} \right] K(k_b) + \right. \\ \left. + (R - z_{1b})z_{2b} E(k_b) + \left[ R^2 - (z_{1b} + 2z_{2b})R + z_{1b}z_{2b} + z_{2b}^2 \right] \Pi(\nu_b, k_b) \right\}, \quad (4.87)$$

$$\nu_b = \frac{z_{2b} - z_{1b}}{R - z_{1b}}, \quad k_b = \left( \frac{\nu_b R}{z_{2b}} \right)^{1/2}. \quad (4.88)$$

Запишемо також вирази для хвильових функцій  $\varphi_a^{(0)}$  і  $\varphi_b^{(0)}$  основних станів молекулярних іонів  $A_p^{(Z_a-1)+}$  та  $B_p^{(Z_b-1)+}$ . Так, нормована хвильова функція електрона “2” у основному стані молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  у рамках моделі точкового диполя (4.44) була знайдена вище і має вигляд (4.45), (4.46). Нормовану хвильову функцію електрона “1” у основному стані молекулярного іона  $B_p^{(Z_b-1)+}$  можна одержати із виразів (4.44)–(4.46), виконавши в них заміни:  $a \leftrightarrow b$ ,  $A_2 \leftrightarrow B_2$ ,  $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$ . У результаті одержимо:

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) = B_2 r_{1b}^{n_{2b} Z_b - 1} e^{-r_{1b}/n_{2b}} \sum_{n \geq |m_{2b}|} a_{L'n}^{m_{2b}}(d_{2b}) Y_{nm_{2b}}(\bar{\theta}_{1b}, \bar{\phi}_{1b}), \quad (4.89)$$

де

$$B_2 = \frac{1}{2Z_b^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{2b} Z_b)} \left( \frac{2}{n_{2b}} \right)^{n_{2b} Z_b + 1}. \quad (4.90)$$

Представивши потенціал міжелектронної взаємодії  $r_{12}^{-1}$  в (4.80) в дипольному наближенні:

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \sum_{i=-1}^{+1} \frac{r_{2a} Y_{1j}(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\phi}_{2a}) D_{qj}^1(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) r_{1b} Y_{1i}(\bar{\theta}_{1b}, \bar{\phi}_{1b}) D_{-qi}^1(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)}{(1+q)!(1-q)!}, \quad (4.91)$$

і підставивши вираз (4.91) у (4.80), одержимо для матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії таке зображення:

$$H_{ab} = \frac{8\pi(-1)^{S+1}}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \sum_{i=-1}^{+1} \frac{D_{qj}^1(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) D_{-qi}^1(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)}{(1+q)!(1-q)!} H_{1b} H_{2a}, \quad (4.92)$$

$$H_{1b} = \int \varphi_{ab}(\vec{r}) \varphi_b^{(0)*}(\vec{r}) r Y_{1i}(\theta, \phi) d\vec{r}, \quad (4.93)$$

$$H_{2a} = \int \varphi_{ba}^*(\vec{r}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}) r Y_{1j}(\theta, \phi) d\vec{r}. \quad (4.94)$$

Обчисливши матричний елемент  $H_{1b}$  (4.93) із хвильовими функціями (4.81) і (4.89), одержимо:

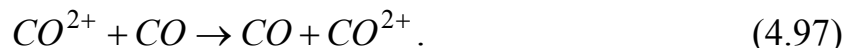
$$\begin{aligned} H_{1b} = & 3^{1/2} B_2 D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_{1a})}{|k|!} \left(\frac{n_{1a}}{2}\right)^{|k|} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} D_{km_{1a}}^\ell(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \times \\ & \times R^{-|k|-1} \sum_{\bar{\ell}=0}^{\bar{\ell}} \sum_{\bar{m}=-\bar{\ell}}^{\bar{m}} \sum_{\lambda \geq |\bar{m}|} \sum_{\mu \geq |\bar{m}|} (-1)^{-\mu} a_{\bar{\ell}\lambda}^{\bar{m}}(d_{2b}) a_{\bar{\ell}\mu}^{\bar{m}}(d_{2b}) D_{\bar{k}\bar{m}}^\mu(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \times \\ & \times \left[ \frac{(2\lambda+1)(2\mu+1)(\mu+|k|)!}{(\mu-|k|)!} \right]^{1/2} \sum_{n \geq |m_{2b}|} a_{L'n}^{m_{2b}}(d_{2b}) (2n+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ \bar{m} & m_{2b} & i \end{pmatrix} J_b(n_{2b}, s_{\bar{m}}), \end{aligned} \quad (4.95)$$

де інтеграл за радіальною змінною  $J_b(n_{2b}, s_{\bar{m}})$  визначається виразом

$$\begin{aligned} J_b(n_{2b}, s_{\bar{m}}) = & \left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b + s_{\bar{m}} + 1} \frac{\Gamma(1 + s_{\bar{m}} - n_{1a}Z_b) \Gamma(n_{2b}Z_b + s_{\bar{m}} + 3)}{\Gamma(2s_{\bar{m}} + 2)} \left(\frac{n_{1a}n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right)^{n_{2b}Z_b + s_{\bar{m}} + 3} \times \\ & \times {}_2F_1\left(-n_{1a}Z_b + s_{\bar{m}} + 1, n_{2b}Z_b + s_{\bar{m}} + 3; 2s_{\bar{m}} + 2; \frac{2n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right). \end{aligned} \quad (4.96)$$

Аналогічно можна обчислити інтеграл  $H_{2a}$  в (4.94). Однак, простіше  $H_{2a}$  можна одержати із виразів (4.95), (4.96), виконавши в них такі заміни:  $a \leftrightarrow b$ ,  $B_2 \rightarrow A_2$ ,  $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \leftrightarrow (\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ ,  $\bar{\ell}, \bar{m} \rightarrow \tilde{\ell}, \tilde{m}$ .

Для демонстрації можливостей розвиненої вище теорії обчислимо перерізи процесу резонансної двоелектронної перезарядки



Як відомо із асимптотичної теорії (див., наприклад, роботи [3,11]), переріз  $\sigma$  резонансної перезарядки при заданому прицільному параметрі  $b$  визначається наступними співвідношеннями:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} db b \sin^2 \xi(b), \quad (4.98)$$

$$\xi(b) = \int_{-\infty}^{+\infty} H_{ab}(R) d\tau. \quad (4.99)$$

Як і раніше, вважатимемо, що партнери по зіткненню рухаються по прямолінійним траєкторіям з відносною швидкістю  $\nu$ :

$$R^2 = b^2 + \nu^2 t^2. \quad (4.100)$$

Оскільки основний внесок у переріз  $\sigma$  резонансної перезарядки роблять великі прицільні параметри  $b$ , то формулу (4.98) можна зобразити у вигляді [11]:

$$\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad (4.101)$$

де зв'язок величини  $R_0$  зі швидкістю зіткнення  $\nu$  задається співвідношенням

$$|H_{ab}(R_0)| \sqrt{\pi R_0 n_{1a}} = 0,28\nu. \quad (4.102)$$

Електронні характеристики полярної молекули  $CO$  та її катіонів  $CO^+$ ,  $CO^{2+}$  було розраховано за допомогою квантово-механічного пакету програм ORCA [153]. Розрахунок повної електронної енергії катіонів  $CO^+$  та дипольного моменту іонів  $CO^{2+}$  було проведено методом зв'язаних кластерів CCSD(T) у базисі QZVP. Для енергії зв'язку  $E_{2a}$  зовнішнього електрона катіона  $CO^+$  одержано значення  $E_{2a} = -27,8486 \text{ eV}$ , а для дипольного моменту  $d_2$  двозарядного катіону  $CO^{2+}$  –  $d_2 = 5,5516 D = 2,1818 \text{ a.o.}$  Результати розрахунку коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m(d_1)$  розкладу дипольно-сферичних функцій за сферичними

функціями для іону  $CO^+$  приведено у табл. 3.2, а коефіцієнтів  $a_{L\ell}^m(d_2)$  для  $CO^{2+}$  – у табл. 4.6.

Таблиця 4.6.

Коефіцієнти  $a_{L\ell}^m(d_2)$  розкладу дипольно-сферичних функцій для іону  $CO^{2+}$

$\ell$	$a_{1\ell}^0$	$a_{2\ell}^0$	$a_{3\ell}^0$	$a_{4\ell}^0$
0	+0.77921	+0.59611	+0.19288	+0.01668
1	-0.60016	+0.62138	+0.49710	+0.08089
2	+0.17833	-0.49382	+0.77540	+0.34813
3	-0.02876	+0.12017	-0.33358	+0.89563
4	+2.903(-3)	-0.01537	+0.05514	-0.26222
5	-1.999(-4)	+1.2364(-3)	-5.1739(-3)	+0.03263
6	0	-6.891(-5)	+3.20(-4)	-2.407(-3)
$\ell$	$a_{1\ell}^1$	$a_{2\ell}^1$	$a_{3\ell}^1$	$a_{4\ell}^1$
1	+0.91281	+0.40348	+0.06292	+0.00416
2	-0.40062	+0.85487	+0.32742	+0.038662
3	+0.07874	-0.32227	+0.90719	+0.2575
4	-8.967(-3)	+0.05019	-0.25470	+0.94234
5	+6.703(-4)	-4.541(-3)	+0.03094	-0.20913
6	-3.549(-5)	+2.741(-4)	-2.245(-3)	+0.02074
7	0	-1.192(-5)	+1.111(-4)	-1.254(-3)

При обчисленні усереднених (за кутами орієнтацій дипольних моментів молекулярних остовів) перерізів  $\bar{\sigma}$  двоелектронного захоплення при зіткненні молекули з молекулярним іоном необхідно модифікувати процедуру усереднення [18], яка використовувалася в розділі 2 при дослідженні зіткнень полярних молекул з багатозарядними іонами. Для узагальнення алгоритму [18] на випадок зіткнення полярних молекул з катіонами уведемо три базові орієнтації (I, II, III) вектора дипольного моменту полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$ , кожна з яких задається двома полярними кутами: I –  $\{\alpha' = \beta' = 0\}$ , II –  $\{\alpha' = 0, \beta' = \pi/2\}$ , III –  $\{\alpha' = \beta' = \pi/2\}$ . Аналогічно введемо три орієнтації

(I, II, III) дипольного моменту молекулярного іону  $B_p^{Z_b+}$ :  $I - \{\alpha'' = \beta'' = 0\}$ ,  
 $II - \{\alpha'' = 0, \beta'' = \pi/2\}$ ,  $III - \{\alpha'' = \beta'' = \pi/2\}$  Для уникнення неоднозначності формулювань припустимо, що молекула  $A_p^{(Z_a-2)+}$  нерухома. Узагальнення формули (3.47) на випадок зіткнення двох молекулярних частинок фактично зводиться до трикратного використання виразу (3.47) для кожної орієнтації налітаючого іона  $B_p^{Z_b+}$  з наступним усередненням за тією ж формулою (3.47). У результаті для усередненого за кутами орієнтації дипольних моментів перерізу  $\bar{\sigma}$  матимемо:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\pi} \left[ (\pi - 2) \sigma_a^{(I)} + \sigma_a^{(II)} + \sigma_a^{(III)} \right], \quad (4.103)$$

де

$$\sigma_a^{(j)} = \frac{1}{\pi} \left[ (\pi - 2) \sigma^{(j,I)} + \sigma^{(j,II)} + \sigma^{(j,III)} \right], \quad j = I, II, III. \quad (4.104)$$

Тут  $\sigma^{(j,i)}$  – перерізи, розраховані при орієнтації "j" для полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  та орієнтації "i" для іону  $B_p^{Z_b+}$ .

Розрахунок перерізів процесу резонансної двоелектронної перезарядки (4.97) при фіксованих кутах орієнтації дипольних моментів молекулярних остовів був проведений за допомогою формул (4.101), (4.102) для інтервалу швидкостей зіткнення  $v = 0,005 \div 0,1$  а.о. Для матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  в реакції (4.97) використовувався отриманий загальний вираз (4.92), у якому для резонансного випадку необхідно покласти  $|H_{1b}| = |H_{2a}|$ . Величина  $H_{1b}$  визначається при цьому формулою (4.95), у якій, з огляду на резонансний тип процесу перезарядки (тобто  $B_p^{Z_b+} = A_p^{Z_a+}$ ), зроблено заміну  $b \rightarrow a$ . Виявлено просторову анізотропію перерізу реакції  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$  відносно орієнтацій остовів полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  та її двозарядного катіона  $A_p^{Z_a+}$ . Усереднення перерізів за орієнтаціями молекулярних остовів  $A_p^{(Z_a-2)+}$  і  $A_p^{Z_a+}$  здійснювалося на основі виразів

(4.103), (4.104). Результати розрахунку перерізів, усереднених за орієнтаціями молекулярних залишків, показують, що в області швидкостей  $v = 0,005 \div 0,1$  а.о. переріз двоелектронного захоплення достатньо швидко зростає зі зменшенням швидкості зіткнення  $v$  від значення  $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  (при  $v = 0,1$  а.о.) до величини  $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  (при швидкості зіткнення  $v = 0,005$  а.о.). Це дає підстави для висновку, що для даної реакції основним механізмом захоплення двох електронів є одноступінчатий двоелектронний перехід.

#### 4.5 Висновки до розділу 4

У розділі 4 розвинено асимптотичну (за великими міжцентровими відстанями) теорію процесів двоелектронного обміну при повільних зіткненнях полярних молекул  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з багатозарядними іонами  $B^{Z_b+}$  та полярними двозарядними катіонами  $B_p^{Z_b+}$  ( $Z_b = 2$ ). Проведено загальне дослідження матричного елементу двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}(R)$ , котре дозволило з'ясувати можливі механізми одночасного переходу двох електронів від однієї частинки до іншої. Показано, що у випадку, коли перші потенціали іонізації кожної з частинок  $A_p^{(Z_a-2)+}$  і  $B_p^{(Z_b-2)+}$  менші за другий потенціал іонізації будь-якої з них, домінуючим механізмом заселення кінцевих електронних станів іона  $B_p^{(Z_b-2)+}$  є так звані “перехресні” переходи двох електронів, які можливі лише в результаті міжелектронної взаємодії. З використанням техніки двоцентрових функцій Гріна у квазікласичному наближенні побудовано асимптотику хвильової функції молекулярного електрона в околі збудованого полярного катіона. За її допомогою отримано явні аналітичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що визначають процеси прямого та постадійного захоплення двох електронів у повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами. Встановлено, що основний внесок у двоелектронну обмінну взаємодію робить конфігурація, коли електрони розходяться по різним центрам і найбільш ймовірним механізмом подвійної перезарядки є корельовані перехресні переходи електронів. Для квазімолекулярної системи  $N^{3+} + HF$  виконано послідовний теоретичний аналіз впливу величини та орієнтації дипольного моменту остова на потенціал двоелектронної обмінної взаємодії іона  $N^{3+}$  з полярною молекулою  $HF$ . З'ясовано, що потенціал обмінної взаємодії  $H_{ab}(R)$  сильно залежить від кута орієнтації  $\beta$  молекулярного залишку відносно міжцентрової осі  $\vec{R}$ .

Вперше отримано асимптотичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що відповідають за процеси подвійної перезарядки полярної

молекули на двозарядному катіоні. З їх допомогою розраховано перерізи двоелектронної резонансної перезарядки  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$ . Результати розрахунку перерізів, усереднених за орієнтаціями молекулярних залишків, показують, що в області швидкостей  $v = 0,005 \div 0,1$  *a.o.* переріз двоелектронного захоплення швидко зростає зі зменшенням швидкості зіткнення  $v$  і при  $v = 0,005$  *a.o.* досягає величини  $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-15}$  *см*<sup>2</sup>. Виявлено просторову анізотропію перерізу реакції  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$  відносно орієнтацій осовів полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  та її двозарядного катіона  $A_p^{Z_a+}$ .

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Розвинуто асимптотичну теорію процесів одноелектронного обміну при повільних зіткненнях багатозарядних іонів з полярними та гомоядерними молекулами. В рамках квазікласичного наближення одержано замкнуті аналітичні вирази для матричних елементів одноелектронної обмінної взаємодії багатозарядного іона з двоатомною гомоядерною та полярною молекулами, а також з дипольно-зв'язаним аніоном, які дозволяють розглядати переходи електронів з різними проекціями орбітальних моментів на молекулярну вісь, а також неадіабатичні переходи при проміжних та великих міжцентрових відстанях.
2. На основі розвинутого формалізму розраховані парціальні та повні перерізи процесів одноелектронної перезарядки, які відбуваються при повільних зіткненнях іонів  $H^+$ ,  $B^{2+}$  та  $Be^{2+}$  з полярними молекулами  $CO$  і  $C_3H_8$ , а також іонів  $H^+$  та  $Ar^{q+}$  ( $q = 6, 8, 14, 16$ ) з молекулами водню  $H_2$ . Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними [146-149], [165]. З'ясовано, що для процесів перезарядки молекул  $H_2$  на іонах  $Ar^{14+}$  та  $Ar^{16+}$  асимптотична теорія Ландау-Херрінга дає суттєво занижені перерізи порівняно з експериментальними результатами і перерізами, обчисленими з використанням одержаної квазікласичної формули для обмінної взаємодії.
3. Встановлено, що в реакції  $B^{2+} + CO \rightarrow B^+ + CO^+$  найбільш імовірним є захоплення електрона в основний  $2s$ -стан іона  $Be^+$ , а для системи  $Be^{2+} + C_3H_8$  – у  $2s$ - та  $2p$ -стани іона  $Be^+$ . Показано, що у випадку перезарядки  $B^{2+} + CO \rightarrow B^+ + CO^+$  в області енергій зіткнення  $E = 0,1 \div 1 \text{ кеВ} / \text{а.о.м.}$  відбувається інтенсивне захоплення електронів у триплетні стани іона  $B^+$ , у той час як при  $E \geq 10 \text{ кеВ} / \text{а.о.м.}$  домінуючим є заселення синглетних станів. Виявлено сильну залежність перерізів реакцій  $B^{2+} + CO \rightarrow B^+ + CO^+$  і  $Be^{2+} + C_3H_8 \rightarrow Be^+ + C_3H_8^+$  від орієнтації ди-

польних моментів молекулярних іонів  $CO^+$  і  $C_3H_8^+$  відносно напрямку швидкості налітаючих іонів  $B^{2+}$  і  $Be^{2+}$ .

4. Розроблено асимптотичну (за великими міжцентровими відстанями) теорію процесів двоелектронного обміну при повільних зіткненнях полярних молекул з багатозарядними іонами та полярними катіонами. У квазікласичному наближенні з використанням техніки двоцентрових функцій Гріна побудовано асимптотику хвильової функції молекулярного електрона в околі збурюючого полярного катіона.
5. Отримано явні аналітичні вирази для матричних елементів обмінної взаємодії, що визначають процеси прямого та постадійного захоплення двох електронів у низькоенергетичних зіткненнях іонів з полярними молекулами. Встановлено, що основний внесок у двоелектронну обмінну взаємодію робить конфігурація, коли електрони розходяться по різним ядрам і домінуючим механізмом заселення кінцевих станів налітаючого іона є корельовані перехресні переходи електронів. На прикладі квазімолекулярної системи  $N^{3+} + HF$  виконано послідовний теоретичний аналіз впливу величини та орієнтації дипольного моменту остова на потенціал двоелектронної обмінної взаємодії іона  $N^{3+}$  з полярною молекулою  $HF$ .
6. Отримано замкнуті аналітичні представлення для потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії, що визначають процеси резонансної та нерезонансної двоелектронної перезарядки полярної молекули на двозарядному катіоні. Виявлено сильний вплив дипольних моментів молекулярних залишків  $CO^+$  та  $CO^{2+}$  на переріз двоелектронної перезарядки  $CO^{2+} + CO \rightarrow CO + CO^{2+}$ . Показано, що електронні кореляції впливають як на абсолютну величину перерізів подвійної перезарядки, так і на вигляд їх залежності від швидкості зіткнення.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме / Б. М. Смирнов. – Москва : Атомиздат, 1968. – 364 с.
2. Мотт Н. Теория атомных столкновений / Н. Мотт, Г. Месси. – Москва : Мир, 1969. – 756 с.
3. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений / Б. М. Смирнов. – Москва : Атомиздат, 1973. – 296 с.
4. Никитин Е. Е. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях / Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский. – Москва : Атомиздат, 1979. – 272 с.
5. Галицкий В. М. Теория столкновений атомных частиц / В. М. Галицкий, Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов. – Москва : Наука, 1981. – 254 с.
6. Bransden B. H. Atomic Collision Theory / B. H. Bransden. – New York : Benjamin, 1983. – 511 p.
7. Nikitin E. E. Theory of slow atomic collisions / E. E. Nikitin, S. Ya. Umanski. – New York : Springer, 1984. – 432 p.
8. Janev R. K. Physics of Highly Charged Ions / R. K. Janev, L. P. Presnyakov, V. P. Shevelko. – Berlin : Springer, 1985. – 332 p.
9. Пресняков Л. П. Элементарные процессы с участием многозарядных ионов / Л. П. Пресняков, В. П. Шевелько, Р. К. Янев. – Москва : Энергоатомиздат, 1986. – 200 с.
10. Введение в теорию атомных столкновений / В. И. Лендшел, В. Ю. Лазур, М. И. Карбованец, Р. К. Янев. – Львов : Выща школа, 1989. – 192 с.
11. Никитин Е. Е. Медленные атомные столкновения / Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
12. Bransden B. H. Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions / B. H. Bransden, M. H. C. McDowell. – Oxford : Clarendon, 1992. – 488 p.

13. Никитин Е. Е. Квазирезонансные процессы при медленных соударениях / Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов // Успехи Физ. Наук. – 1978. – Т. 124. – Вып. 2. – С. 201–239.
14. Janev R. K. Collision Processes of Multiply Charged Ions with Atoms / R. K. Janev, L. P. Presnyakov // Physics Reports. – 1981. – Vol. 70. – № 1. – P. 1–107.
15. Chibisov M. I. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems / M. I. Chibisov, R. K. Janev // Phys. Rep. – 1988. – Vol. 166. – № 1. – P. 1–87.
16. Смирнов В. М. Строение атома и процесс резонансной перезарядки / В. М. Смирнов // Успехи Физ. Наук. – 2001. – Т. 171. – № 3. – С. 233–266.
17. Kusakabe T. Charge transfer cross sections in collisions of ground state  $O^+(^4S)$  ions with  $H_2$  and various carbon-containing molecules in the low-energy region / Т. Kusakabe, H. Nakanisi, A. Iida [et. al.] // J. Phys. B. – 2001. – Vol. 34. – P. 4809–4820.
18. Cabrera-Trujillo R. Theoretical and experimental studies of the  $H^+ - N_2$  system: Differential cross sections for direct and charge-transfer scattering at kilo-electron-volt energies / R. Cabrera-Trujillo, Y. Ohrn, E. Deumens [et. al.] // Phys. Rev. A. – 2002. – Vol. 66. – P. 042712 (1–7).
19. Lindsay B. G. Electron capture and loss by kilo-electron-volt oxygen atoms in collisions with  $He$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ , and  $O_2$  / B. G. Lindsay, W. S. Yu, K. F. McDonald, R. F. Stebbings // Phys. Rev. A. – 2004. – Vol. 70. – P. 042701 (1–9).
20. Gao H. Single- and double-electron-capture collision of  $C^{q+}$  ( $q = 3, 4$ ) with  $CO$  at keV energies / H. Gao, V. H. S. Kwong // Phys. Rev. A. – 2004. – Vol. 69. – P. 052715 (1–6).
21. Hoekstra R.  $He^{2+} - H_2$  collisions: non-dissociative and dissociative one-electron capture / R. Hoekstra, H. O. Folkers, J. P. Beijers [et. al.] // J. Phys. B. – 1994. – Vol. 27. – P. 2021–2032.

22. Hodgkinson J. M. Importance of dissociative excitation by slow  $He^{2+}$  ions in one-electron capture collisions with  $H_2$  / J. M. Hodgkinson, T. McLaughlin, R. W. McCullough [et. al.] // *J- Phys. B.* — 1995. — Vol. 28. P. L393–L398.
23. Lubinski G. Low-Energy State-Selective Charge Transfer by Multiply Charged Ions / G. Lubinski, Z. Juhasz, R. Morgenstern, R. Hoekstra // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – P. 616–619.
24. Errea L. F. Molecular treatment of single (dissociative and nondissociative) and double electron capture in  $He^{2+}+H_2$  collisions / L. F. Errea, A. Macias, L. Mendez [et. al.] // *J. Phys. B.* – 2003. – Vol. 36. – P. L135–L141.
25. Errea L. F. Quantum chemistry calculation of excited three center system: Theoretical study of  $He^{2+}+H_2$  collisions / L. F. Errea, A. Macias, L. Mendez [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119. – № 1. – P. 325–337.
26. Ludde H. J. Optimized dynamical representation of the solution of time-dependent quantum problems / H. J. Ludde, A. Henne, T. Kirchner, R. M. Dreizler // *J. Phys. B.* – 1996. – Vol. 29. – P. 4423–4441.
27. Kirchner T. Coupled mean-field description of electron removal processes in  $He^+ - Ne$  and  $He^+ - Ar$  collisions / T. Kirchner, M. Horbatsch, H. J. Ludde // *J. Phys. B.* – 2004. – Vol. 37. – P. 2379–2385.
28. Nakamura H. Nonadiabatic transitions. Concepts, Basic Theories and Applications / H. Nakamura. – Singapore : World Scientific, 2002. – 388 p.
29. Khoma M. V. On the semiclassical approach in the theory of ion-diatomic exchange interaction: its application to charge exchange reactions / M. V. Khoma, O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, R. J. Buenker // *Physica Scripta.* – 2008. – V. 78. – P. 065201 (10pp).
30. Khoma M. V. A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets / M. V. Khoma, M. Imai, O. M. Karbovanets [et. al.] // *Chemical Physics.* – 2008. – V. 352. – P. 142–146.
31. Khoma M. V. Charge transfer processes in collisions of slow highly charged ions with polar molecules  $CO$  and  $C_3H_8$  / M. V. Khoma, Makoto Imai, O. M.

- Karbovanets [et. al.] // Journal of Physics : Conference Series. – 2009. – V. 163. – P. 012055.
32. Karbovanets O. M. Two-electron exchange interaction between polar molecules and atomic ions. Asymptotic approach / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, M. V. Khoma, V. Yu. Lazur // European Physical Journal D. – 2015. – Vol. 69. – P. 94 (1–10).
33. Карбованець О. М. Метод поверхневих інтегралів в теорії обмінної взаємодії полярних молекул з багатозарядними йонами / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець, В. Ю. Лазур, М. В. Хома // ЖФД. – 2010. – Т. 14. – № 4. – Р. 4301 (11 с.).
34. Карбованець О. М. Квазікласичний підхід в теорії обмінної взаємодії багатозарядних іонів з двоатомними молекулами / О. М. Карбованець // Наук. вісн. Ужг. ун-та. Серія “Фізика”. – 2008. – № 23. – С. 7–15.
35. Карбованець О. М. Обмінна взаємодія іона з дипольно-зв’язаним аніоном / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець, В. Ю. Лазур, М. В. Хома // Наук. вісн. Ужг. ун-ту. Серія “Фізика”. – 2009. – № 25. – С. 115–121.
36. Карбованець О. М. Двоелектронна обмінна взаємодія полярних молекул з іонами / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець. // Наук. вісн. Ужг. ун-ту. Серія “Фізика”. – 2010. – № 28. – С. 107–116.
37. Карбованець О. М. Двоелектронний обмін при повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець, В. Ю. Лазур, М. В. Хома // Наук. вісн. Ужг. ун-ту. Серія “Фізика”. – 2013. – № 34. – С. 115–124.
38. Карбованець О. М. Двоелектронна обмінна взаємодія в квазі-молекулярних системах з дипольним далекодійним потенціалом / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець, В. Ю. Лазур, М. В. Хома. // Наук. вісн. Ужг. ун-ту. Серія “Фізика”. – 2015. – № 38. – С. 45–55.
39. Karbovanets O. M. One-electron exchange interaction between diatomic molecules and atomic ions. Semiclassical and asymptotic approaches / O. M.

- Karbovanets, V. Yu. Lazur, M. V. Khoma, M. I. Karbovanets // 25th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions “XXV ICPEAC” (25–31 July 2007, Freiburg, Germany) : Abstracts of Contributed Papers. – V. 1. – P. Th128.
40. Karbovanets O. M. Charge exchange of diatomic molecules by atomic ions / O. M. Karbovanets, M. V. Khoma, V. Yu. Lazur, M. I. Karbovanets // Конференція молодих учених та аспірантів “ІЕФ-2007” (14–19 травня 2007 р., Ужгород, Україна) : Програма і тези доповідей. – Ужгород : Інститут електронної фізики НАН України, 2007. – С. 130.
41. Karbovanets O. M. Semiclassical model of the electron capture in collisions of highly charged ions with diatomic molecules / O. M. Karbovanets, M. V. Khoma, M. I. Karbovanets // X Міжнародна молодіжна науково-практична конференція “Людина і Космос” (9–11 квітня 2008 р., Дніпропетровськ, Україна) : Зб. тез. – Дніпропетровськ : НЦАОМ, 2008. – С. 61.
42. Karbovanets O. M. Semiclassical approach in the theory of electron capture in slow ion-diatomic collisions / O. M. Karbovanets // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2008” (19–21 травня 2008 р., Львів, Україна) : Тези доповідей. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – С. А8.
43. Карбованець О. М. Одноелектронне захоплення при повільних зіткненнях  $CO+B2+$  / О. М. Карбованець // XI Міжнародна науково-практична конференція “Людина і Космос” (8–10 квітня 2009 р., Дніпропетровськ, Україна) : Зб. тез. – Дніпропетровськ : НЦАОМ, 2009. – С. 67.
44. Карбованець О. М. Двоелектронна перезарядка полярних молекул на багатозарядних іонах / О. М. Карбованець // XI Міжнародна науково-практична конференція “Людина і Космос” (8–10 квітня 2009 р.,

- Дніпропетровськ, Україна) : Зб. тез . – Дніпропетровськ : НЦАОМ, 2009. – С. 68.
45. Карбованець О. М. Асимптотика обмінної взаємодії дипольно-зв'язаного аніона з багатозарядним іоном / О. М. Карбованець // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2010” (19–21 травня 2010 р., Львів, Україна) : Тези доповідей. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2010. – С. В5.
46. Karbovanets O. M. Charge exchange of polar molecules by multicharged ions / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, M. V. Khoma, V. Yu. Lazur // The 13th Small Triangle Meeting on Theoretical Physics (November 14–16, 2011, Stara Lesna, Slovakia) : Proceeding. – Kosice : EQUILIBRIA, 2012. – P. 64–71.
47. Галамба І. Ф. Резонансний обмін двома електронами у повільних зіткненнях полярних молекул з молекулярними йонами / І. Ф. Галамба, О. М. Карбованець // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2011” (18–20 травня 2011 р., Львів, Україна) : Тези доповідей. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – С. В3.
48. Карбованець О. М. Асимптотична теорія двоелектронних процесів з перерозподілом при повільних зіткненнях полярних молекул з атомними та молекулярними іонами / О. М. Карбованець, Н. В. Зеленьак, М. І. Панас // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2013” (20–23 травня 2013 р., Ужгород, Україна) : Програма і тези доповідей. – Ужгород : Аутдор-Шарк, 2013. – С. 78–79.
49. Born M. Zur Quantentheorie der Moleceln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. – 1927. – Vol. 389. – № 20. – P. 457–484.
50. Mulliken R. S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I / R. S. Mulliken // Phys. Rev. – 1928. – Vol. 32. – P. 186–222.

51. Mulliken R. S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. II. Correlation of Molecular and Atomic Electron States / R. S. Mulliken // *Phys. Rev.* – 1928. – Vol. 32. – P. 761–772.
52. Weizel W. Ionization und Anregung bei Ionenstossen / W. Weizel, O. Beeck // *Z. Phys.* – 1932. – Vol. B 76. – P. 250–256.
53. Kleyn A.W. Vibronic coupling at intersections of covalent and ionic states / J. Los, E. A. Gislason // *Phys. Rep.* – 1982. – Vol. 90. – P. 1-71.
54. Bernstein R. B. Atom-Molecular Collision Theory / R.B. Bernstein. – New York : Plenum, 1979. – 693 p.
55. Sidis V. Vibronic Phenomena in Collisions of Atomic and Molecular Species / V. Sidis // *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics.* – 1990. – Vol. 26. – P. 161–208.
56. Hirschfelder J. O. Molecular Theory of Gases and Liquids / J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. – New York : John Wiley and Sons, 1954. – 1249 p.
57. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан. – Москва : Наука, 1982. – 312 с.
58. Child M. S. Molecular Collision Theory / M. S. Child. – London-New York : Academic Press, 1974. – 300 p.
59. Фирсов О. Б. Резонансная перезарядка ионов при медленных столкновениях / О. Б. Фирсов // *Журн. Эксп. Теор. Физ.* – 1951. – Т. 21. – Вып. 9. – С. 1001–1008.
60. Горьков Л. П. Энергия расщепления термов молекулы водорода / Л. П. Горьков, Л. П. Пятаевский // *Докл. АН СССР.* – 1963. – Т. 151. – № 4. – С. 822–825.
61. Herring C. Asymptotic Exchange Coupling of Two Hydrogen Atoms / C. Herring, M. Flicker // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 134A. – P. 362–366.
62. Burrows B. L. Asymptotic exchange energies for  $H_2$  / B. L. Burrows, A. Dalgarno, M. Cohen // *Phys. Rev. A.* – 2012. – Vol. 86. – P. 052525.

63. Смирнов Б. М. Обмен электронами и изменение сверхтонкого состояния атомов при столкновении атомов щелочных металлов / Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1965. – Т. 48. – С. 939–945.
64. Bardsley J. N. Calculation of ion-atom interactions relating to resonant charge-transfer collisions / J. N. Bardsley, T. Holstein, B. R. Junker, S. Sinha // Phys. Rev. A. – 1975. – Vol. 11. – P. 1911–1920.
65. Tang K. T. Exchange energy of alkali-metal dimer cations calculated from the atomic polarizability with the Holstein-Herring method / K. T. Tang, J. P. Toennies, W. Wanschura, C. I. Yiu // Phys. Rev. A. – 1992. – Vol. 46. – P. 3746–3752.
66. Scott T. C. Asymptotically exact calculation of the exchange energies of one-active-electron diatomic ions with the surface integral method / T. C. Scott, M. Aubert-Frecon, G. Hadinger [et. al.] // J. Phys. B. – 2004. – Vol. 37. – P. 4451–4469.
67. Burrows B. L. Calculation of exchange energies using algebraic perturbation theory / B. L. Burrows, A. Dalgarno, M. Cohen // Phys. Rev. A. – 2010. – Vol. 81. – P. 042508.
68. Tang K. T. The exchange energy of  $H^{2+}$  calculated from polarization perturbation theory / K. T. Tang, J. P. Toennies, C. I. Yiu // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 94. – № 11. – P. 7266–7277.
69. Scott T.C. Exchange energy of  $H^{2+}$  calculated from polarization perturbation theory and the Holstein-Herring method / T. C. Scott, A. Dalgarno, J. D. Morgan // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 1419–1422.
70. Gniewek P. Exchange splitting of the interaction energy and the multipole expansion of the wave function [Электронный ресурс] / P. Gniewek, B. Jeziorski // Режим доступа : arXiv: 1507.02121v1 [physics.chem-ph].
71. Kleinekathofer U. Potentials for some rare gas and alkali-helium systems calculated from the surface integral method / U. Kleinekathofer, K. T. Tang, J. P. Toennies // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 249. – P. 257–263.

72. Kleinekathoef U. Van der Waals potentials of  $He_2$ ,  $Ne_2$ , and  $Ar_2$  with the exchange energy calculated by the surface integral method / U. Kleinekathoef, K. T. Tang, J. P. Toennies, C. I. Yiu // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 107. – P. 9502–9513.
73. Kleinekathofer U. Ground state potentials for alkaline-earth-helium diatoms calculated by the surface integral method / U. Kleinekathofer // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 324. – P. 403–410.
74. Yiu C. L. Asymptotic Exchange Energy of Heteronuclear Dimers / C. L. Yiu, K. T. Tang, W. G. Greenwood // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115. – P. 7346–7351.
75. Chen Y. M. Calculating and modeling the exchange energies of homonuclear and heteronuclear alkali dimers based on the surface integral method / Y. M. Chen, X. Y. Kuang, X. W. Sheng, X. Z. Yan // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 118. – P. 592–597.
76. Umanskij S. Ja. Asymptotic calculation of some exchange integrals / S. Ja. Umanskij, A. I. Voronin // *Theoret. Chim. Acta.* – 1968. – Vol. 12. – P. 166–174.
77. Umanskij S. Ja. Elektronenwellenfunktionen und terme zwei-atomiger molekuele bei groesen atomabstaenden / S. Ja. Umanskij, E. E. Nikitin // *Theoret. Chim. Acta.* – 1969. – Vol. 13. – P. 91–105.
78. Думан Е. Л. Обменное взаимодействие многоэлектронных атомов / Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов // *Оптика и спектроскопия.* – 1970. – Т. 29. – С. 425–434.
79. Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва : Наука, 1974. – 752 с.
80. Herring C. Critique of the Heitler-London Method of Calculating Spin Couplings at Large Distances / C. Herring // *Rev. Mod. Phys.* – 1962. – Vol. 34. – № 4. – P. 631–645.
81. Чибисов М. И. О перезарядке атомов на многозарядных ионах / М. И. Чибисов // *ЖЭТФ.* – 1979. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 1898–1906.

82. Комаров И. В. Расщепление молекулярных термов при двухэлектронном обмене / И. В. Комаров, Р. К. Янев // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1966. – Т. 51. – С. 1712–1721.
83. Чибисов М. И. Резонансная двухэлектронная перезарядка / М. И. Чибисов // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1976. – Т. 70. – С. 1687–1696.
84. Жданов В. П. Пеннинговская ионизация неметастабильными атомами / В. П. Жданов, М. И. Чибисов // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1976. – Т. 70. – С. 2087–2097.
85. Чибисов М. И. Взаимодействие иона с атомом в квазиклассическом приближении / М. И. Чибисов // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 69. – С. 456–460.
86. Карбованец М. И. Нерезонансный обмен двумя электронами / М. И. Карбованец, В. Ю. Лазур, М. И. Чибисов // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 86. – Вып. 1. – С. 84–93.
87. Janev R. K. Double resonant charge exchange in ion-ion collisions / R. K. Janev, D. S. Belic // Phys. Lett. A. – 1982. – Vol. 89. – P. 190–192.
88. Grozdanov T. P. Two-electron exchange in slow ion-atom collisions / T. P. Grozdanov, R. K. Janev, V. Yu. Lazur // Phys. Scripta. – 1985. – Vol. 32. – № 1. – P. 64–68.
89. Crandall D. H. Electron capture in  $B^{3+}+He$  and  $C^{4+}+He$  collisions / D. H. Crandall, R. E. Olson, E. J. Shipsey // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 36. – P. 858–860.
90. Shipsey E. J. Theoretical charge-exchange total cross sections for  $B^{3+}+He$  and  $C^{4+}+He$  collisions / E. J. Shipsey, J. C. Browne, R. E. Olson // Phys. Rev. A. – 1977. – Vol. 15. – P. 2166–2172.
91. Grozdanov T. P. Two-electron capture in slow ion-atom collisions / T. P. Grozdanov, R. K. Janev // J. Phys. B. – 1980. – Vol. 13. – С. 3431–3442.
92. Думан Е. А. Теория перезарядки в возбужденные состояния при ион-атомных столкновениях / Е. А. Думан, Н. П. Тищенко, И. П. Шматов // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 271. – С. 853–856.

93. Ивакин И. А. Перезарядка с возбуждением иона: Асимптотическая теория / И. А. Ивакин, М. И. Карбованец, В. Н. Островский // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 63. – Вып. 3. – С. 494–500.
94. Былкин В. И. Резонансная перезарядка молекулярного иона на двухатомной молекуле / В. И. Былкин, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1970. – Т. 59. – С. 992–998.
95. Евсеев А. В. Резонансная перезарядка двухатомных молекулярных ионов на молекулах / А. В. Евсеев, А. А. Радциг, Б. М. Смирнов // Журн. Эксп. Теор. Физ. – 1979. – Т. 77. – С. 560–573.
96. Lazur V. Yu. Asymptotic properties of the three-Coulomb-center problem  $eZ_1ZZ$  / V. Yu. Lazur, M. V. Khoma, R. K. Janev // Phys. Rev. A. – 2006. – Vol. 73. – P. 032723.
97. Буслов Е. Ю. Перезарядка полярной молекулы на собственном катионе / Е. Ю. Буслов, Б. А. Зон // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139. – Вып. 1. – С. 46–54.
98. Буслов Е. Ю. Роль вращательных состояний при перезарядке дипольно-связанного аниона на полярной молекуле / Е. Ю. Буслов, Б. А. Зон // Хим. Физ. – 2011. – Т. 30. – № 9. – С. 13–20.
99. Лазур В. Ю. Двухэлектронное обменное взаимодействие молекулярного иона с молекулой / В. Ю. Лазур, Т. П. Грозданов, Р. К. Янев // Хим. Физ. – 1986. – Т. 5. – № 11. – С. 1471–1480.
100. Khoma M. V. Asymptotic theory of the one- and two-electron processes in slow collisions of atomic ions with diatomic molecules / M. V. Khoma, V. Yu. Lazur, R. K. Janev // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 80. – P. 032706.
101. Меркурьев С. П. Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц / С. П. Меркурьев, Л. Д. Фаддеев. – М. : Наука, 1985. – 400 с.
102. Holstein T. Mobilities of positive ions in their parent gases / T. Holstein // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56. – P. 832–836.
103. Brack M. Semiclassical Physics / M. Brack, R. K. Bhaduri. – Reading, Mass : Addison Wesley, 1997. – 444 p.

104. Варшалович Д. А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. М. Москалёв, В. К. Херсонский. – Ленинград : Наука, 1975. – 439 с.
105. Радциг А. А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. – М. : Атомиздат. – 1980. – 240 с.
106. Clementi E. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions / E. Clementi, C. Roetti // *At. Data and Nucl. Data Tables*. – 1974. – Vol. 14. – P. 177–478.
107. Зон Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах / Б. А. Зон // *ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 102. – Вып. 1(7). – С. 36–46.
108. Hughes H. K. The electric resonance method of radiofrequency spectroscopy the moment of inertia and electric dipole moment of  $CsF$  / H. K. Hughes // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 72. – P. 614–623.
109. Гапонов А. В. Эффект Штарка для вращательных уровней молекул в сильных полях / А. В. Гапонов, Ю. Н. Демков, Н. Г. Протопопова, В. М. Файн // *Опт. и спектр.* – 1965. – Т. 19. – Вып. 4. – С. 501–506.
110. Барышников Ф. Ф. Тормозное излучение электронов в дипольном потенциале / Ф. Ф. Барышников, Л. Е. Захаров, В. С. Лисица // *ЖЭТФ*. – 1980. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 797 – 807.
111. Compton R. N. Multipole-bound molecular anions / R. N. Compton, N. I. Hammer // *In Advances in Gas-Phase Ion Chemistry* / ed. by N. Adams, I. Babcock. – New York : Elsevier Science, 2001. – Vol. 4. – P. 257–291.
112. Jordan K. D. Theory of dipole-bound anions / K. D. Jordan, F. Wang // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 54. – P. 367–396.
113. Fermi E. The Capture of Negative Mesotrons in Matter / E. Fermi, E. Teller // *Phys. Rev.* – 1947. – Vol. 72. – P. 399–408.
114. Desfrancois C. From  $1/r$  to  $1/r^2$  Potentials: Electron Exchange between Rydberg Atoms and Polar Molecules / C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 73. – P. 2436–2439.

115. Chernov V. E. Analytic description of dipole-bound anion photodetachment / V. E. Chernov, A. V. Dolgikh, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* – 2005. – Vol. 72. – P. 052701.
116. Chernov V. E. Electron exchange between a dipole-bound anion and a polar molecule and dimer formation in dipole-bound anions / V. E. Chernov, A. V. Dolgikh, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* – 2009. – Vol. 80. – P. 022702.
117. Chernov V. E. Quantum defect method for polar molecules: one-electron Green function / V. E. Chernov, B. A. Zon // *J. Phys. B.* – 1996. – Vol. 29. – P. 4161–4164.
118. Базь А. И. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике / А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. – М. : Наука, 1971. – 544 с.
119. Бейтмен Г. Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции. Функции Ламе и Матъе / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. – Москва : Наука, 1967. – 300 с.
120. Aubert-Frecon M. Asymptotically exact calculation of the exchange energies of one-active-electron diatomic ions with the surface integral method / M. Aubert-Frecon, T. C. Scott, G. Hadinger [et. al.] // *J. Phys. B.* – 2004. – Vol. 37. – P. 4451–4469.
121. Zemke W. T. Analysis of exchange energy at long range for states of alkali diatomic molecules correlating to two ground state atoms / W. T. Zemke, W. C. Stwalley // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111. – № 11. – P. 4962 – 4965.
122. Kleinekathoefer U. Three-body exchange energies in  $H_3$  and  $He_3$  calculated by the surface integral method / U. Kleinekathoefer, T. I. Sachse, K. T. Tang [a.o] // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – № 3. – P. 948 – 956.
123. Herring C. Direct exchange between well-separated atoms / C. Herring // *Magnetism* / ed. by G Rado, H. Suhl. – New York : Academic, 1966. – Vol. 2B. – P. 1.

124. Кереселидзе Т. М. Перезарядка молекулярного иона водорода  $H_2^+$  на ядрах. / Т. М. Кереселидзе // Сообщения АН ГССР. – 1990. – Т. 140. – С. 53 – 56.
125. Чибисов М. И. Обменное взаимодействие атома с многозарядным ионом / М. И. Чибисов // ЖТФ. – 1981. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 470 – 474.
126. Думан Е. Л. Вклад поступательного движения ядер в энергию обменного взаимодействия иона и атома / Е. Л. Думан, Н. П. Тищенко, И. П. Шматов // ДАН СССР. – 1989. – Т. 305. – С. 1365 – 1368.
127. Лазур В. Ю. Влияние взаимосвязи электронного и ядерного движений на потенциал обменного взаимодействия иона и атома / В. Ю. Лазур, П. П. Горват // Хим. Физ. – 1992. – Т. 11. – № 3. – С. 326–335.
128. Delos J. B. Diabatic and adiabatic representations for atomic collision processes / J. B. Delos, W. R. Thorson // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – P. 1774–1790.
129. Прудников А. П. Интегралы и ряды. Специальные функции / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев – М. : Наука, 1983. – 752 с.
130. Otranto S. Charge exchange and x-ray emission cross sections for multiply charged ions colliding with  $H_2O$  / S. Otranto, R. E. Olson // Phys. Rev. A. – 2008. – Vol. 77. – P. 022709.
131. Bodewits D. Electron capture in collisions between  $O^{6+}$  ions and  $H_2O$  molecules / D. Bodewits, R. Hoekstra // Phys. Rev. A. – 2007. – Vol. 76. – P. 032703.
132. Bodewits D. Charge exchange emission from solar wind helium ions / D. Bodewits, R. Hoekstra, B. Seredyuk [et. al.] // Astrophys. J. – 2006. – Vol. 642. – P. 593–605.
133. Laurent H. Differential cross sections and electron transfer mechanisms in multiply charged ion-atom collisions / H. Laurent, M. Barat, M. N. Gaboriaud [et. al.] // J. Phys. B. – 1987. – Vol. 20. – P. 6581–6595.

134. Janev R. K. State-Selective Electron Capture in Atom-Highly Charged Ion Collisions / R. K. Janev, H. Winter // *Physics Reports* – 1985. – Vol. 117. – № 5&6. – P. 265–387.
135. Radhakrishnan K. Description and the Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations. Technical report UCRL–ID–113855 / K. Radhakrishnan, A. C. Hindmarsh. – Livermore : Lawrence Livermore National Laboratory, 1993. – 124 p.
136. Hindmarsh A. C. Serial Fortran Solvers for ODE Initial Value Problems / A. C. Hindmarsh [Электронный ресурс] // Public Domain of the Center for Applied Scientific Computing. Lawrence Livermore National Laboratory. – Режим доступа: <http://www.llnl.gov/CASC/odepack/>.
137. Errea L. F. Molecular treatment of single (dissociative and nondissociative) and double electron capture in  $He^{2+}+H_2$  collisions / L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macias [et. al.] // *J. Phys. B.* – 1977. – Vol. 30. – P. 3855–3869.
138. Allison S. K. Experimental results on charge-changing collisions of hydrogen and helium atoms and ions at kinetic energies above 0.2 KeV / S. K. Allison // *Rev. Mod. Phys.* – 1958. – V. 30. – P. 1137–1168.
139. Stedeford J. B. H. Further Investigations of Charge Exchange and Electron Detachment. I. Ion Energies 3 to 40 keV. II. Ion Energies 100 to 4000 eV / J. B. H. Stedeford, J. B. Hasted // *Proc. Roy. Soc. A. London.* – 1955. – V. 227. – P. 466–486.
140. Hughes R. H. Electron Capture into the  $n=2$  States of Hydrogen by Fast Proton Impact on Gases / R. H. Hughes, E. D. Stokes, Song-Sik Choe, T. J. King // *Phys. Rev. A.* – 1971. – V. 4. – P. 1453 – 1461.
141. Callen E. Configuration Interaction Applied to the Hydrogen Molecule / E. Callen // *J. Chem. Phys.* – 1955. – Vol. 23. – P. 360–362.
142. Gustafsson E. Charge transfer reactions of ground  $O^+(^4S)$  and metastable  $O^+(^2D, ^2P)$  ions with  $H_2$  molecules / E. Gustafsson, E. Lindholm // *Ark. Phys.* – 1960. – Vol. 18. – P. 219–223.

143. Gealy M. W. Cross sections for electron capture and loss. I.  $H^+$  and  $H^-$  impact on  $H$  and  $H_2$  / M. W. Gealy, B. Van Zyl // Phys. Rev. A. – 1987. – V. 36. – P. 3091–3099.
144. McClure G. W. Electron Transfer in Proton-Hydrogen-Atom Collisions: 2–117 keV / G. W. McClure // Phys. Rev. A. – 1966. – V. 148. – P. 47–54.
145. DeHeer F. J. Ionization and electron capture cross sections for protons incident on noble and diatomic gases between 10 and 140 keV / F. J. De Heer, J. Schutten, H. Moustafa // Physica. – 1966. – V. 32. – P. 1766 – 1792.
146. Kravis S. Single- and double-charge-exchange cross sections for  $Ar^{q+}+H_2$  ( $q=6, 7, 8, 9,$  and  $11$ ) collisions from 6 eV to 11 keV / S. Kravis, H. Saitoh, K. Okuno [et. al.] // Phys. Rev. A. – 1995. – V. 52. – P. 1206–1212.
147. Can C. Electron-capture cross sections for low-energy highly charged neon and argon ions from molecular and atomic hydrogen / C. Can, T. J. Gray, S. L. Varghese [et. al.] // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31. – P. 72–83.
148. Mann R. Total one-electron capture cross sections for  $Ar^{q+}$  and  $I^{q+}$  ions in slow collisions on  $H_2$  and  $He$  / R. Mann // Z. Phys. D. – 1986. – V. 3. – P. 85–90.
149. Vancura J. Absolute total and one- and two-electron transfer cross sections for  $Ar^{q+}$  ( $8 \leq q \leq 16$ ) on  $He$  and  $H_2$  at  $2.3q$  keV / J. Vancura, V. J. Marchetti, J. J. Perotti, V. O. Kostroun // Phys. Rev. A. – 1993. – V. 47. – P. 3758–3768.
150. Абрамов В. А. Перезарядка атомов водорода на ядрах многозарядных ионов с учетом вырождения конечных состояний / В. А. Абрамов, Ф. Ф. Барышников, В. С. Лисица // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 897–910.
151. Panov M. N. Cross-sections for electron capture by multiply charged ions from hydrogen atoms and molecules and population of electronic states of created ions / M. N. Panov, V. V. Afrosimov, A. A. Basalaev // Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion. – 2002. – V. 10. – P. 7–14.

152. Meng L. State-selective electron capture by slow  $N^{4+}$  ions in collisions with helium / L. Meng, C. O. Reinhold, R. E. Olson // *Phys. Rev. A.* – 1989. – V. 40. – P. 3637–3651.
153. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2012. – V. 2. – P. 73–78.
154. Huber K.P. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules / K. P. Huber, G. Herzberg. – New York : Van Nostrand Reinhold, 1979. – 716 p.
155. Комаров И. В. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции / И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов. – М. : Наука, 1976. – 319с.
156. Kusakabe T. Charge-transfer processes in collisions of  $H^+$  ions with  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $CO$  and  $CO_2$  molecules in the energy range 0.2–4.0 keV / T. Kusakabe, K. Asahina, P. Gu. Jiang [et. al.] // *Phys. Rev. A.* – 2000. – Vol. 62. – P. 062714.
157. Gilbody H. B. Mass Dependence of Inelastic Atomic Collisions / H. B. Gilbody, J. B. Hasted // *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* – 1956. – Vol. 238. – P. 334–345.
158. McNeal R. J. Production of Positive Ions and Electrons in Collisions of 1–25-keV Protons and Hydrogen Atoms with  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , and  $NH_3$  / R. J. McNeal // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 53. – P. 4308 – 4312.
159. Berkner K. H. Cross-sections for electron capture by 0.3- to 70-keV deuterons in  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  and  $C_8F_{16}$  gases / K. H. Berkner, R. V. Pyle, J. W. Stearns // *Nucl. Fus.* – 1970. – Vol. 10. – P. 145–150.
160. Rudd M. E. Cross sections for ionization of gases by 5–4000-keV protons and for electron capture by 5–150-keV protons / M. E. Rudd, R. D. Dubois, L. H. Toburen [et. al.] // *Phys. Rev. A.* – 1983. – Vol. 28. – P. 3244–3257.
161. Gao R. S. Collisions of kilo-electron-volt  $H^+$  and  $He^+$  with molecules at small angles: Absolute differential cross sections for charge transfer / R. S.

- Gao, L. K. Johnson, C. I. Hakes [et. al.] // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Vol. 41. – P. 5929–5933.
162. Desesquelles J. Electron-capture and impact-ionisation cross sections for partially stripped iron ions colliding with atomic and molecular hydrogen / J. Desesquelles, G. D. Cao, M. Dufay // *C. R. Acad. Sci. Ser. B.* – 1966. – Vol. 262. – P. 1329.
163. Jones M. L. Electron capture by protons and electron loss from hydrogen atoms in collisions with hydrocarbon and hydrogen molecules in the 60–120 keV energy range / M. L. Jones, B. M. Doughty, T. R. Dillingham, T. A. Jones // *Nucl. Instrum. Meth. B.* – 1985. – Vol. 10/11. – P. 142–161.
164. Olson R. E. Charge Transfer at Large Internuclear Distances: Application to Asymmetric Alkali-Ion-Alkali-Atom Systems / R. E. Olson // *Phys. Rev. A.* – 1972. – Vol. 6. – P. 1822–1830.
165. Imai M. Production and Compilation of Charge Changing Cross Sections of Ion-Atom and Ion-Molecule Collisions / M. Imai, T. Shirai, M. Saito [et. al.] // *J. Plasma Fusion Res. Series.* – 2006. – Vol. 7. – P. 323–326.
166. Frisch M. J. An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules / M. J. Frisch, R. E. Stratmann, G. E. Scuseria // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109. – P. 8218-8224.
167. Beyer H. F. Introduction to the Physics of Highly Charged Ions / H. F. Beyer, V. P. Shevelko. – Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing, 2003. – 361 p.
168. McGuire J. H. Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions / J. H. McGuire. – Cambridge : Cambridge University Press, 1977. – 302 p.
169. Афросимов В. В. Захват электрона из атомов гелия в различные электронные состояния многозарядных ионов аргона / В. В. Афросимов, А. А. Басалаев, М. Н. Панов, А. В. Самойлов // *ЖЭТФ.* – 1986. – Т. 91. – С. 465–473.

170. Simmons G. New model potential for pseudopotential calculation / G. Simmons // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 55. – № 2. – P. 756–761.
171. Прудников А. П. Интегралы и ряды. Дополнительные главы / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. – М. : Наука, 1986. – 800 с.

## ДОДАТОК А

## Обчислення бар'єрних інтегралів

Для обчислення бар'єрного інтегралу  $I = \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz$  в формулі (3.7)

квазіімпульс зручно записати у наступному еквівалентному вигляді

$$p(z) = (2|E_a|)^{1/2} \frac{-z^2 + (z_1 + z_2)z - z_1 z_2}{[(R - z)(z_2 - z)(z - z_1)z]^{1/2}}.$$

При цьому бар'єрний інтеграл  $I = \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz$  зведеться до суми інтегралів

$$I = (2|E_a|)^{1/2} [-z_1 z_2 I_0 + (z_1 + z_2) I_1 - I_2],$$

де

$$I_n = \int_{z_1}^{z_2} \frac{z^n}{[(R - z)(z_2 - z)(z - z_1)z]^{1/2}} dz, \quad n = 0, 1, 2.$$

Перевага цієї форми запису інтегралів  $I_n$  полягає в тому, що їх вдається виразити через відомі спеціальні функції (повні еліптичні інтеграли). Дійсно, після стандартної [119,129] заміни змінної інтегрування

$$z = \frac{z_2(R - z_1) - R(z_2 - z_1)\sin^2 \varphi}{(R - z_1) - (z_2 - z_1)\sin^2 \varphi}$$

інтеграли  $I_n$  виражаються через повні еліптичні інтеграли першого, другого та третього роду відповідно, які у загальноприйнятих позначеннях [119,129] записуються так:

$$F(\zeta) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\Delta}, \quad E(\zeta) = \int_0^{\pi/2} \Delta d\varphi, \quad \Pi(\nu, \zeta) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{(1 - \nu \sin^2 \varphi) \Delta},$$

$$\Delta = \sqrt{1 - \zeta^2 \sin^2 \varphi}, \quad \nu = \frac{z_2 - z_1}{R - z_1}, \quad \zeta = \sqrt{R\nu/z_2}.$$

Тоді маємо:

$$I_0 = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}} dz = \frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}} F(\zeta),$$

$$I_1 = \int_{z_1}^{z_2} \frac{z}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}} dz = \frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}} [RF(\zeta) - (R-z_2)\Pi(\nu, \zeta)].$$

При обчисленні  $I_2$  виникають інтеграли типу:

$$T_n(\varphi, \nu, \zeta) = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{(1-\nu \sin^2 \varphi)^n \Delta}, \quad n = 2,$$

які обчислюються за допомогою рекурентної формули:

$$T_{n-3} = \frac{1}{(2n-5)\zeta^2} \left\{ \frac{-\nu^2 \sin \varphi \cos \varphi \Delta}{(1-\nu \sin^2 \varphi)^{n-1}} + 2(n-2)[3\zeta^2 - \nu(1+\zeta^2)]T_{n-2} - \right. \\ \left. - (2n-3)[\zeta^2(3-2\nu) + \nu(\nu-2)]T_{n-1} + 2(n-1)(\zeta^2 - \nu)(1-\nu)T_n \right\}.$$

У результаті для  $I_2$  остаточно одержимо:

$$I_2 = \int_{z_1}^{z_2} \frac{z^2}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}} dz = \\ = \frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}} \left\{ \left[ R^2 - \frac{(R-z_2)^2}{2(1-\nu)} \right] F(\zeta) - \frac{(R-z_2)^2 \nu}{2(1-\nu)(\zeta^2 - \nu)} E(\zeta) + \right. \\ \left. + \left[ -2R(R-z_2) + \frac{(R-z_2)^2(\nu^2 - 2\nu(1-\zeta^2) + 3\zeta^2)}{2(1-\nu)(\zeta^2 - \nu)} \right] \Pi(\nu, \zeta) \right\}.$$

## ПОДЯКА

Висловлюю щирю подяку науковому керівнику професору Володимиру Юрійовичу Лазуру та доценту кафедри теоретичної фізики Михайлу Васильовичу Хомі за всебічну допомогу і підтримку при виконанні досліджень за темою дисертаційної роботи.